

Die Homöotypie bei den
Heptahydratsulfaten

Mössbauereffektuntersuchungen an den
Mischkristallsystemen
 $(\text{Fe, Me})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Me = Mg, Ni, Zn, Co

von

Wolfgang Siebke
aus Lichtenfels/Main

1976 # 3 12

Die Homöotypie bei den
Heptahydratsulfaten

Mössbauereffektuntersuchungen an den
Mischkristallsystemen
(Fe, Me)SO₄ · 7H₂O, Me = Mg, Ni, Zn, Co

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen - Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Wolfgang Siebke
aus Lichtenfels/Main

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fachbereichen der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 21. 7. 1976

Vorsitzender der

Promotionskommission:

Professor Dr. H. Remmert

Erstberichterstatter:

Professor Dr. H. Wegener

Zweitberichterstatter:

Professor Dr. H. Burzlauff

Meinen Eltern



Zusammenfassung

Die Heptahydratsulfate $\text{MeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Me = zweiwertiges Metallion) bilden zwei kristallographisch unterschiedene, in ihrem grundsätzlichen strukturellen Aufbau aber sehr ähnliche, Verbindungsreihen. Die Verbindungen innerhalb einer Reihe sind isotyp und lückenlos miteinander mischbar, während sich Vertreter der beiden Reihen untereinander nur in beschränktem Umfang ersetzen, wobei die Endglieder der jeweiligen Mischkristalle in Form und Habitus der Wirtssubstanz entsprechen.

Die Ausbildung der verschiedenen Kristallstrukturen wird, unter Anwendung des Jahn-Teller-Theorems, zurückgeführt auf charakteristische Unterschiede in den elektronischen Eigenschaften der Metallionen. Mössbauereffektmessungen am Fe^{57} in den Mischkristallreihen $(\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Me = Mg, Ni, Zn, Co zeigen, daß die Umgebung des Fe^{2+} -Ions in den wenig gestörten Gastgittern ($x \sim 0.01$) von höherer Symmetrie - im Sinne geringerer nichtkubischer Anteile des Kristallfelds - ist für die Kristallformen mit rhombischer Struktur als für die mit monokliner Struktur. Erhöhung der Fe^{2+} -Konzentration führt zu einer Veränderung der lokalen Symmetrie in Richtung der Gleichgewichtsverhältnisse in $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Die dabei auftretenden quantitativen Unterschiede für die einzelnen Systeme werden mit Hilfe gitterspektroskopischer Aussagen über die Bindungskräfte im Kristall interpretiert. An den Phasenbereichsgrenzen der homöotypen Mischkristalle ändert sich die Quadrupolaufspaltung sprunghaft. Die entsprechende Differenz für beide Phasen korreliert mit der Breite der Mischungslücke. Aus einem einfachen thermodynamischen Modell abgeschätzte Destabilisierungsenergien für das Fe^{2+} -Ion in den verschiedenen Gastgittern stimmen in Größenordnung und Verlauf mit den aus der Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung bestimmten Energieänderungen des elektronischen Grundzustands im $3d^6$ -Multipllett von Fe^{2+} überein.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546220_0028

Inhalt

Kapitel I. Einleitung	1
Kapitel II. Die kristallchemische Verwandtschaft	3
1. Morphologie und Struktur	3
2. Einige kristallchemische Begriffe	13
3. Isomorphiebeziehungen bei den Heptahydratsulfaten	15
Kapitel III. Fragestellungen und Hypothesen	17
1. Das kristallchemische Problem; thematische Abgrenzung und erste Lösungsansätze	17
2. Methodische Vorbereitung: Struktur und Bindungsenergie von Metall-Hydrat-Komplexen	19
2.1 Die Bindungsenergie für Ionen mit kugelsymmetrischer Ladungsverteilung	19
2.2 Der Einfluß unvollständiger Elektronenschalen im Zentralion	24
2.2.1 Die Ligandenfeldstabilisierung	25
2.2.2 Der Jahn-Teller-Effekt	27
3. Konkretisierung: Der Jahn-Teller-Effekt bei den Metallionen der Heptahydratsulfate. Versuch einer qualitativen Erklärung	30
3.1 Argumente	30
3.2 Experimentelle Zielsetzung	33
Kapitel IV. Die Mikrostruktur der Metall-Hydrat-Komplexe in den Heptahydratsulfaten. Lokale Spektroskopie an den Metallionen	36
1. EPR-Messungen	36
1.1 Einführung	36
1.2 Experimentelle Ergebnisse	37
1.2.1 Die Orientierung der Hauptachsen des g-Tensors relativ zum Kristall	38
1.2.2 Die Feinstrukturparameter D und E	40

2.	Elektronenanregungsspektren	43
3.	Mössbauereffekt-Messungen	48
3.1	Meßgrößen	48
3.1.1	Die Quadrupolaufspaltung	49
3.1.2	Die Isomerieverschiebung	56
3.1.3	Die Anisotropie der Linienintensitäten bei Einkristallmessungen	57
3.2	Einschub: Berechnung des Energieniveauschemas von Fe^{2+} in $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in Ligandenfeldnäherung unter Verwendung eines Punktdipol-Modells	59
3.3	Experimentelle Details	66
3.3.1	Präparation der Absorber-Mischkristalle	66
3.3.2	Meßapparatur; Analyse der Rohdaten	68
3.4	Experimentelle Ergebnisse	70
3.4.1	ΔE_Q , δ , Γ als Funktion der Zusammensetzung x für die Mischkristallreihen $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Co}$	71
3.4.2	Die Quadrupolaufspaltung in Abhängigkeit der Temperatur für einige Mischkristalle	82
3.4.3	Die Anisotropie der Linienintensitäten von Einkristallen einer monoklinen und einer rhombischen Modifikation	96
4.	Ein einfaches thermodynamisches Modell	108
Kapitel V. Gitterkräfte. Spektroskopie der Kristallschwingungen		117
1.	Überblick	118
2.	Die optischen Spektren	118
2.1	Generelle Struktur der Schwingungsformen	120
2.2	Vergleiche zwischen einzelnen Verbindungen	121
2.3	Die inneren Schwingungen der Metall-Hydrat-Komplexe	122
3.	Elastische Wellen	124
4.	Debye-Waller-Faktoren	127
4.1	Definition und Formulierung für einfache Gitter	127
4.2	Verallgemeinerung auf nicht-primitive Gitter	128

4.3	Die Debye-Waller-Faktoren der Metallionen in den Heptahydratsulfaten	131
4.3.1	Abschätzung der Größenordnung	131
4.3.2	Einschub: Debye-Waller-Faktoren in gestörten Gittern	134
4.3.3	Mössbauereffekt-Messungen	135
Anhang I.	Die Energieaufspaltung der 3d-Orbitale in einem Ligandenfeld rhombischer Symmetrie ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung	141
Anhang II.	Die Entwicklungskoeffizienten b_{lm} des Ligandenfeldpotentials V für einen Ligandenpolyeder rhombischer Symmetrie	147
Anhang III.	Das induzierte Dipolmoment p_i der Liganden eines 6-fach koordinierten Ions in oktaedrischer Symmetrie	149
Anhang IV.	Bestimmung der Debye-Temperatur für einen idealen Kristall aus experimentellen Schallgeschwindigkeiten	150
Anhang V.	Der Debye-Waller-Faktor in nichtprimitiven Kristallgittern	153
Literaturverzeichnis		161

Kapitel I. Einleitung

Fragestellungen, die sich mit der Anordnung von Atomen in Kristallen in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung beschäftigen, gehören streng genommen zum Problembereich der Kristallchemie /1/. Begriffe wie Bindungszustände, Atomradien und Polarisation kennzeichnen den traditionellen Sprachgebrauch, mit dessen Hilfe Relationen zwischen mikroskopischen Eigenschaften und strukturellen bzw. morphologischen Verhältnissen beschrieben werden. Für den Festkörperphysiker werden solche Diskussionen ebenfalls interessant, wenn bei der Darstellung kausaler Zusammenhänge allgemeine physikalische Eigenschaften wie z.B. Magnetismus, Gitterdynamik etc., oder aber spezielle atomare und molekulare Details, die einen quantenmechanischen Ansatz erfordern, eine Rolle spielen.

Insbesondere der Einsatz moderner spektroskopischer Untersuchungsmethoden stellt einen Anreiz dar, Probleme dieser Art "physikalisch" zu behandeln. Die Gruppe der Heptahydratsulfate scheint in diesem Sinne ein gutes Beispiel abzugeben, da die herkömmliche chemische und kristallographische Anschauung nicht ausreicht, um die im Zusammenhang mit der kristallchemischen Verwandtschaft der einzelnen Verbindungen dieser Gruppe auftretenden Fragen zu klären.

Zwei Eigenschaften sind es, die die Heptahydratsulfate interessant werden lassen. Die erste betrifft den strukturellen Aufbau, d.h. die Typie des Kristallgitters. Es lassen sich nämlich zwei kristallographisch verschiedene Reihen von Verbindungen unterscheiden. Innerhalb jeder Reihe besitzen die einzelnen Repräsentanten gleichen räumlichen Aufbau, sie sind isotyp, während die gegenübergestellten Kristallgitter Abweichungen in einzelnen Merkmalen aufweisen, aber noch weitgehende Ähnlichkeit zeigen, was durch das Adjektiv homöotyp zum Ausdruck gebracht wird. Das Problem besteht darin, diesen strukturellen Unterschied aus den Eigenschaften einzelner Bausteine heraus, hier sind es die Metallkationen, zu verstehen.

Die zweite, mit dem morphologischen Aspekt eng verbundene, Fragestellung kristallchemischer Art bezeichnet die Fähigkeit der einzelnen Verbindungen Mischkristalle zu bilden. Dabei er-

weist sich, daß alle isotypen Kristalle vollständig, die homöotypen dagegen nur beschränkt miteinander mischbar sind.

Die Absicht, wenigstens einen Teil der bei den Vitriolen auftretenden Phänomene zu deuten, ist nicht neu. Bereits Anfang des 19. Jahrhunderts haben, neben anderen, die Mineralogen Wollaston und Beudant im Zusammenhang mit der Diskussion um den von Mitscherlich später eingeführten Begriff des Isomorphismus, Untersuchungen an diesen Verbindungen durchgeführt /2/. Im Vordergrund ihrer Betrachtungen stand dabei, dem aktuellen Wissensstand entsprechend, weniger die Frage nach den ursächlichen Zusammenhängen für die unterschiedlichen Strukturen, als vielmehr die darausfolgenden Konsequenzen für die Mischkristallbildung. Gerade letztgenannte Erscheinung war zu diesem Zeitpunkt erst deutlich geworden und Gegenstand mineralogischer Untersuchungen. Die Vitriole spielten da insofern eine besondere Rolle, als bei der gemeinsamen Kristallisation verschiedener Salze aus diesen Reihen Kristallformen entstanden, die, je nach Mengenanteil der gemischten Verbindungen, morphologisch denen der reinen Verbindungen entsprachen. Beudant formuliert das Ergebnis seiner Beobachtungen so /2/:

"In einem chemischen Produkt kann ein Bestandteil existieren, der dort nicht in festen Proportionen vorhanden ist, der dort sogar nur in sehr kleinen Mengen vorkommt und der dennoch - weit davon entfernt, als zufällige Beimischung angesehen werden zu können, wie man das normalerweise bei chemischen, analytischen Untersuchungen macht - einen sehr großen Einfluß auf die Eigenschaften der Verbindung ausübt, da er ihr ja seine Kristallform aufprägen kann". Und an anderer Stelle: "Die Chemie kann in ihrem gegenwärtigen Zustand nicht feststellen, welche die echt verbundenen Bestandteile sind und welche die Bestandteile, die einfach beigemischt sind."

Kapitel II. Die kristallchemische Verwandtschaft

II.1 Morphologie und Struktur

Die hier zur Diskussion gestellten Verbindungen gehören zur Klasse der wasserhaltigen Sulfate ohne fremde Anionen /3/. Sie lassen sich untergliedern in 2 Reihen:

- a) Melanterit - Reihe (Heptahydrate - I)
 $\text{MeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Me = Fe, Co, Cu, Mn, Cr ¹⁾
Struktur: monoklin - prismatisch
Raumgruppe: $P2_1/c$
- b) Epsomit - Reihe (Heptahydrate - II)
 $\text{MeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Me = Mg, Zn, Ni, Mn ²⁾
Struktur: rhombisch - disphenoidisch; pseudotetragonal
Raumgruppe: $P2_12_12_1$

Die Elementarzelle enthält 4 Baueinheiten des Formeltyps $\text{MeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Jede Baueinheit setzt sich zusammen aus drei räumlich und bindungsmäßig voneinander unterschiedenen Gruppen:

- a) dem 2-fach positiven Metallion mit seiner 6-fach koordinierten Hydrat - Hülle $\text{Me}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$,
- b) dem SO_4^{2-} - Tetraeder,
- c) einem einzelnen, weder a) noch b) zugeordneten H_2O - Molekül, das als echtes Kristallwasser auftritt.

Die Bindungen Me - $(\text{H}_2\text{O})_6$ und $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6$ - SO_4 besitzen weitgehend ionischen Charakter, während die übrigen Bausteine in jeder Einheit, sowie die Einheiten untereinander durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind. Infolge seiner isolierten Lage wird das siebente H_2O - Molekül gern abgegeben, die Heptahydratsulfate dehydratisieren leicht in niedere Stufen /4/.

In Tabelle III, II2 sind, für die meisten der genannten Verbindungen, die Strukturparameter aus der vorhandenen Literatur zusammengetragen.

- 1) die Einordnung von $\text{CrSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ findet sich bei /5/
- 2) $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ist nach älteren Angaben dimorph, die stabilere Modifikation ist jedoch die rhombische.

Tabelle II.1: Strukturparameter der Melanterit - Reihe

$\text{MeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Me = Fe, Co; Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, (1)

Me	Fe	Fe(2)	Fe	Co	Co(2)
a	14.072	15.34	14.077	14.04	15.45
b	6.503	12.98	6.509	6.496	13.08
c	11.041	20.02	11.054	10.925	20.04
β	$105^\circ 34$	$104^\circ 15$	$105^\circ 36$	$105^\circ 27$	$104^\circ 40$
V_x	973.	965.9	975.5	960.2	979.5
V_m	974.4	972.4	-----	957.3	-----
ρ_x	1.897	1.912	1.893	1.942	1.889
ρ_m	1.895	1.899	-----	1.948	-----
Mol gew	278.02	278.02	278.02	281.1	281.1
Lit.	/6/	/7/	/8/	/9/	/7/
Jahr	1964	1926	1970	-----	1926

(1): Für $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ liegen keine absoluten Werte, nur Achsenverhältnisse vor.

(2): a, b, c sind auf $Z=16$ bezogen.

ρ_m = gemessene Dichte ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

ρ_x = berechnete Dichte

V_x = ber. Volumen der Einheitszelle

$V_m = V_x \rho_x / \rho_m$

Längenangaben in Å

Tabelle II.2: Strukturparameter der Epsomit - Reihe

$\text{MeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Me = Mg, Ni, Zn; Raumgruppe $P2_12_12_1$, $Z = 4$

Me	Mg	Mg	Mg	Ni	Ni	Ni	Zn	Zn
a	11.868	11.89	11.86	11.86	11.80	11.86	11.85	11.779
b	11.996	12.01	11.99	12.08	12.00	12.08	12.09	12.05
c	6.857	6.86	6.858	6.81	6.80	6.81	6.83	6.822
V_x	976.	979.6	975.2	975.6	962.9	975.7	978.8	968.3
V_m	976.7	976.2	976.7	955.2	-----	944.1	967.5	-----
ρ_x	1.677	1.717	1.678	1.882	-----	1.912	1.974	-----
ρ_m	1.676	1.677	1.677	1.953	-----	1.976	1.974	-----
Mol gew	246.48	246.48	246.48	280.88	280.88	280.88	287.54	287.54
Lit.	/10/	/7/	/11/	/7/	/12/	/13/	/7/	/14/
Jahr	1964	1926	1957	1926	1935	-----	1926	1958

Außer den Strukturuntersuchungen an reinen Substanzen existiert auch eine Debye-Scherrer-Analyse eines Minerals der Zusammensetzung: $(\text{Fe,Cu,Zn})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mit den mengenmäßigen Anteilen $\text{Fe}:\text{Cu}:\text{Zn} = 100:80:3$ /40/. Die erhaltenen Parameter sind praktisch dieselben wie beim reinen $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

	a	b	c	β
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:	14.11	6.51	11.02	$105^\circ 15$
$(\text{Fe,Cu,Zn})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:	14.12	6.54	10.81	$105^\circ 00$

Mit dem Feinbau der Elementarzelle bei den Heptahydratsulfaten beschäftigten sich 3 Autoren: Beevers und Schwartz /12/ untersuchten bereits 1935 das $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und gaben die Lagen der am Aufbau der Elementarzelle beteiligten Atome - bis auf die Wasserstoffatome - an. Baur führte 1964 diese Arbeiten fort, indem er Strukturdaten sowohl für das zum $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ isostrukturale $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /10/ als auch für einen Vertreter der monoklinen Melanterit - Reihe, nämlich $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /6/ bestimmte. Seine mit großer Genauigkeit erstellten Resultate bestätigen und verbessern die Ergebnisse von /12/ und zeigen vor allem: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ unterscheiden sich gering, aber signifikant im Aufbau der Elementarzelle.

Die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen /6/, /10/ am $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ im einzelnen - unter besonderer Berücksichtigung der Metall-Hydrat-Polyeder - lauten:

a) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

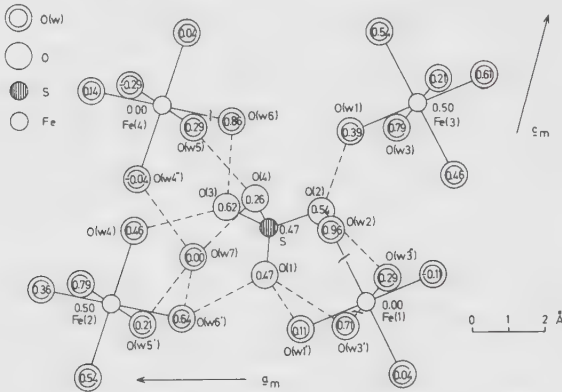
Die Raumgruppe ist $\text{P2}_1/\text{c}$, das heißt: es gibt eine 2-zählige Schraubungsachse parallel zur b - Achse sowie eine Gleitspiegelebene parallel zur (a,c) - Ebene. Die Fe - Atome nehmen die speziellen Lagen ein:

- | | |
|---------------------|-----------------------|
| (1) (0 , 0 , 0) | (3) (0 , 1/2 , 1/2) |
| (2) (1/2, 1/2, 0) | (4) (1/2, 0 , 1/2) |

Alle anderen Atome besetzen die vierfach allgemeine Lage:

- | | |
|------------------------|-------------------------------|
| <u>+</u> (x , y , z) | <u>+</u> (x , 1/2-y, 1/2+z) |
|------------------------|-------------------------------|

Die 4 Eisenatome sind Inversionszentren für die übrigen Atome der Zelle. Der strukturelle Bauplan innerhalb der Elementarzelle ist in Abb.II.1 (nach /6/) schematisch wiedergegeben:



b) $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Die Raumgruppe ist $P2_12_12_1$, d.h.: 2-zählige Schraubungsachsen parallel zu den Kristallachsen a, b, c.

Alle Atome besetzen die vierfach allgemeine Lage:

- | | |
|-------------------------|-------------------------|
| (1) (x , y , z) | (3) (1/2+x, 1/2-y, -z) |
| (2) (1/2-x, -y , 1/2+z) | (4) (-x , 1/2+y, 1/2-z) |

Damit sind alle $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ - Polyeder äquivalent und , ähnlich wie beim $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, rhombisch gestörte Oktaeder (näherungsweise), allerdings ohne Inversionszentrum:

Mg - O(w1)	2.054 Å	O(w1) - Mg - O(w2), O(w5)	89.5°, 91.6°
Mg - O(w4)	2.046 Å	O(w4) - Mg - O(w2), O(w5)	87.9°, 91.0°
Mg - O(w2)	2.099 Å	O(w2) - Mg - O(w3), O(w6)	92.9°, 90.1°
Mg - O(w5)	2.092 Å	O(w5) - Mg - O(w3), O(w6)	88.6°, 88.5°
Mg - O(w3)	2.045 Å	O(w3) - Mg - O(w1), O(w4)	88.6°, 90.2°
Mg - O(w6)	2.055 Å	O(w6) - Mg - O(w1), O(w4)	87.1°, 94.2°

Ein Ausschnitt aus dem Bauplan der Elementarzelle ist in Abb. II.2 (nach /10/) wiedergegeben.

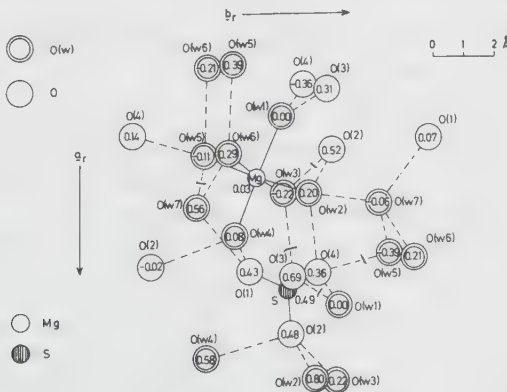


Abb.II.2: Schematische Projektion der Atomlagen für einen Gitterplatz in der Elementarzelle von $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ parallel zur c-Achse. Die angegebenen Zahlenwerte sind die z-Koordinaten der Atome.

Um die beiden verschiedenen Strukturen in ihrem räumlichen Aufbau vergleichen zu können, wird zunächst zur rechnerischen Vereinfachung das monokline Achsensystem $\underline{a}_m, \underline{b}_m, \underline{c}_m$ "orthogonalisiert":

$$\underline{a}_m, \underline{b}_m, \underline{c}_m \longrightarrow \underline{a}'_m, \underline{b}'_m, \underline{c}'_m \quad \text{mit}$$

$$\underline{a}'_m = \underline{a}_m ; \quad \underline{b}'_m = \underline{b}_m ; \quad \underline{c}'_m = -\frac{c}{a} \cos \beta \underline{a}_m + \underline{c}_m$$

Die Koordinaten in dem neuen Kristallsystem lauten dann:

$$\begin{vmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & \frac{c}{a} \cos \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{a \cos \beta}{c \sin^2 \beta} & 0 & \frac{1}{\sin^2 \beta} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix}$$

Berechnet man nun die relative Orientierung der $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ - Oktaeder zum Achsensystem $\underline{a}'_m, \underline{b}'_m, \underline{c}'_m$ und vergleicht die Winkel mit denen der $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - Oktaeder im entsprechenden rhombischen System $\underline{a}_r, \underline{b}_r, \underline{c}_r$, so ergibt sich folgendes Resultat:

Unter der Annahme, daß die beiden Achsensysteme wie folgt miteinander korrespondieren,

$$\underline{a}'_m \triangleq \underline{b}_r, \quad \underline{b}'_m \triangleq \underline{c}_r, \quad \underline{c}'_m \triangleq \underline{a}_r$$

zeigt sich, daß die vergleichbaren Winkel praktisch identisch sind, die relative Orientierung der Oktaeder im jeweiligen Kristallsystem die gleiche ist. (Tabelle II.3)

Es ergeben sich, bis auf Kristalltranslationen, folgende Beziehungen zwischen den Positionen der Metallionen:

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\Leftrightarrow$	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Fe(1)		$\text{Mg}(3) = 2_1(\underline{a}_r) \text{Mg}(1)$
Fe(2)		$\text{Mg}(2) = 2_1(\underline{c}_r) \text{Mg}(1)$
$\text{Fe}(3) = 2_1(\underline{b}_m) \text{Fe}(1)$		$\text{Mg}(4) = 2_1(\underline{a}_r) \text{Mg}(1)$
$\text{Fe}(4) = 2_1(\underline{b}_m) \text{Fe}(2)$		$\text{Mg}(1)$

Tabelle II.3 : Vergleich der relativen Orientierung der Fe, Mg - (H₂O)₆ - Polyeder zum jeweiligen Kristallsystem.

	$\underline{c}'_m$	$\underline{a}'_m$	$\underline{b}'_m$	d (Å)
Fe(1) - O(w2)	154.6	114.0	97.4	2.145
Fe(1) - O(w1)	69.6	150.0	68.9	2.068
Fe(1) - O(w3)	70.3	107.2	153.4	2.136

	$\underline{a}_r$	$-\underline{b}_r$	$-\underline{c}_r$	d (Å)
Mg(1) - O(w1,4)	156.7	112.0	97.1	2.051
Mg(1) - O(w2,5)	74.3	144.9	59.5	2.097
Mg(1) - O(w3,6)	72.0	114.5	148.8	2.050

	$\underline{c}'_m$	$\underline{a}'_m$	$\underline{b}'_m$	d (Å)
Fe(2) - O(w4)	155.8	67.0	82.7	2.096
Fe(2) - O(w6)	73.2	30.6	114.7	2.188
Fe(2) - O(w5)	72.9	67.9	28.5	2.109

	$-\underline{a}_r$	$-\underline{b}_r$	$\underline{c}_r$	d (Å)
Mg(1) - O(w1,4)	156.7	68.0	82.9	2.051
Mg(1) - O(w2,5)	74.3	35.1	120.5	2.097
Mg(1) - O(w3,6)	72.0	65.5	31.2	2.050

Bemerkungen:

- 1) Die negativen Vorzeichen entsprechen 180°- Drehungen um die $\underline{a}_r$ bzw. $\underline{c}_r$ - Kristallachse.
- 2) Die noch verbleibenden beiden Fe (Mg) - Plätze und Oktaeder gehen durch 180°- Drehungen um $\underline{b}'_m$ ($\underline{c}_r$) aus den angegebenen hervor.
- 3) Die für MgSO₄·7H₂O angegebenen Winkel und Bindungsabstände sind, wegen des Fehlens der Inversionssymmetrie, gemittelt aus den beiden experimentellen Werten.

Analoge Aussagen über die geometrische Ähnlichkeit, bezogen auf die Lage im Kristallgitterverband, lassen sich auch für die SO_4 -Tetraeder herbeiführen, so daß mit den hier gewonnenen Beziehungen zwischen verschiedenen Gitterbausteinen in beiden Strukturen schließlich ein vergleichbares räumliches Aufbauprinzip dargestellt werden kann. In Abb.II.3 sind die Projektionen der Gitterlagen der Atome Fe, Mg, S, O(w7) auf die Ebenen $\underline{a}_m$, $\underline{c}_m$ für $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\underline{a}_r$, $\underline{b}_r$ für $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ angegeben:

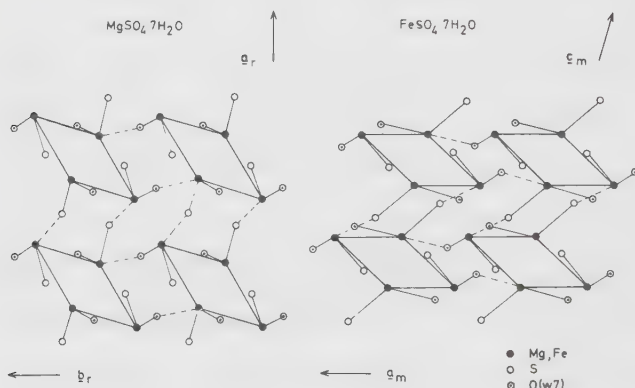


Abb.II.3 : Gegenüberstellung des Gitteraufbauprinzips in den Kristallen von $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Schematische Projektion der Lagen einzelner Gitterpunkte parallel zur $\underline{b}_m$, bzw. $\underline{c}_r$ - Kristallachse.

In der Figur sind die einzelnen Gitterpunkte so miteinander verknüpft, daß der Aufbau der entsprechenden Elementarzellen sichtbar wird. Deutlich läßt sich die geometrische Ähnlichkeit beider Mikrostrukturen erkennen. Berechnet man aus den kristallographischen Daten die Winkel, die die verschiedenen Metall - Metall - Bindungen miteinander bilden, so verstärkt sich der Eindruck von der Gleichartigkeit im Gitteraufbau :

Fe(2) - Fe(1) - Fe(3)	=	65.0°
Mg(2) - Mg(3) - Mg(4)	=	61.1°
Fe(2) - Fe(1) - Fe(4)	=	131.0°
Mg(2) - Mg(3) - Mg(1)	=	126.0°
Fe(3) - Fe(1) - Fe(4)	=	66.0°
Mg(4) - Mg(3) - Mg(1)	=	65.0°

Nur die entsprechenden Bindungsabstände unterscheiden sich in charakteristischer Weise: In $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sind die Metall - Metall Abstände größer als in $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

	$d(\text{\AA})$		$d(\text{\AA})$
Fe(2) - Fe(1)	7.751	Mg(2) - Mg(3)	7.382
Fe(3) - Fe(1)	6.407	Mg(4) - Mg(3)	5.925
Fe(4) - Fe(1)	7.687	Mg(1) - Mg(3)	6.879

Die angeführten Tatsachen über die geometrischen Eigenschaften der beiden Kristallgitter zeigen, daß die strukturelle Verwandtschaft dieser Verbindungen recht ausgeprägt sein muß. Wie allerdings bereits aus der schematischen Abb.II.3 zu entnehmen ist, sind auch deutliche Unterschiede vorhanden. In $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sind alle Plätze äquivalent, d.h. sie gehen durch Symmetrioperationen auseinander hervor. In $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dagegen gibt es spezielle Lagen für die Fe-Atome. Auf die $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6$ - Polyeder bezogen z.B. heißt das: Von den vier Baueinheiten in der Elementarzelle sind nur je zwei äquivalent. Die Unterschiede betreffen, wie aus der Tab.II.3 hervorgeht, vor allem die Bindungsabstände Fe- H_2O . Ein Vergleich der sich geometrisch entsprechenden Abstände in $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zeigt, daß nur Fe(2)- H_2O bzw. Fe(4)- H_2O ihr Analogon finden in den Bindungen Mg- H_2O :

	$d(\text{\AA})$		$d(\text{\AA})$		$d(\text{\AA})$
Fe(1)-O(w2)	2.145	Fe(2)-C(w4)	2.096	Mg-O(w1,4)	2.051
Fe(1)-C(w1)	2.068	Fe(2)-O(w6)	2.188	Mg-O(w2,5)	2.097
Fe(1)-O(w3)	2.136	Fe(2)-O(w5)	2.109	Mg-O(w3,6)	2.050

Der $\text{Mg} - (\text{H}_2\text{O})_6$ - Oktaeder ist längs der Achse $\text{Mg} - \text{O}(w2,5)$ gestreckt, mit geringer rhombischer Störung; ähnlich $\text{Fe}(2) - (\text{H}_2\text{O})_6$, ganz anders dagegen $\text{Fe}(1) - (\text{H}_2\text{O})_6$: hier ist der Oktaeder gestaucht entlang der Achse $\text{Fe}(1) - \text{O}(w1)$, die beiden Molekülkonfigurationen verhalten sich gewissermaßen invers zueinander.

Zusammenfassend läßt sich über die strukturelle Verwandtschaft der untersuchten Repräsentanten beider Sulfat - Reihen folgendes aussagen:

- 1) $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sind sich in ihrem räumlichen Aufbau weitgehend ähnlich. Dies gilt nicht nur für die Existenz gleichartiger Baugruppen, sondern auch für die geometrischen Beziehungen der einzelnen Bauelemente zueinander.
- 2) Von den makroskopischen Symmetrieelementen ist eine 2 - zählige Schraubungsachse beiden gemeinsam: die b_m - Achse in $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und die c_r - Achse in $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.¹⁾
- 3) $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ besitzt vier äquivalente Formeleinheiten in der Elementarzelle; in $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sind von den ebenfalls vier Einheiten nur je zwei äquivalent. Die beiden verschiedenen $\text{Fe} - (\text{H}_2\text{O})_6$ - Oktaeder sind invers in ihrem Aufbau: gestreckt - gestaucht längs der "axialen Symmetrieachse"²⁾; nur der gestreckte Oktaeder findet sich in $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wieder.
- 4) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ besitzt die Inversion als Punktsymmetrie, im $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - Kristall fehlt sie.

1) gemeint sind die entsprechenden Parallelen

2) Die Metall - $(\text{H}_2\text{O})_6$ - Polyeder besitzen bis auf die Inversion in $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ keine Punktsymmetrie mehr. Die gebrauchte Sprechweise ist also nur Näherung.

II.2 Einige kristallchemische Begriffe

Auf Grund ihrer strukturellen Ähnlichkeit einerseits, aber unvollständigen Übereinstimmung in den Symmetrieelementen andererseits, werden $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ im kristallchemischen Sprachgebrauch als homöotyp bezeichnet, in Analogie zur Charakterisierung der strukturellen Äquivalenz der Verbindungen innerhalb einer Reihe, die mit dem Begriff isotyp vorgenommen wird. Eine entsprechende Bezeichnung gilt dann auch beim Vergleich der übrigen Verbindungen beider Reihen miteinander. Diese Klassifizierung stützt sich auf eine neuere Übereinkunft verschiedener Fachleute, mit deren Hilfe kristallchemische Verwandtschaftsbeziehungen zum Ausdruck gebracht werden sollen. Nach Hiller /16/ lautet eine genaue Definition der zwei genannten Begriffe:

a) Zwei Kristalle A und B sind isotyp, wenn

- 1) A und B die gleiche Symmetrie (Raumgruppe) besitzen;
- 2) jedem mit Atom-, Ionen- oder Teilchenschwerpunkten besetzten Gitterkomplex von A ein gleich stark besetzter Gitterkomplex von B entspricht;
- 3) die Achsenverhältnisse und speziellen Gitterparameter der Gitterkomplexe von A und B gleich sind bzw. nur derart wenig voneinander abweichen, daß die Bauzusammenhänge nicht wesentlich verschieden sind.

b) Zwei Kristalle A und B sind homöotyp, wenn

- 1) Parameterunterschiede auftreten, d.h. Bedingung a3) schlecht erfüllt ist;
- 2) wenn Bedingung a1) nicht erfüllt ist, sofern die Bauzusammenhänge dargestellt durch das Gerüst der wichtigsten Bindungsrichtungen, topologisch betrachtet gleich sind;
- 3) wenn Ordnungsunterschiede auftreten, d.h. Bedingung a2) insofern nicht erfüllt ist, als nicht allen Gitterkomplexen von A gleichartige Gitterkomplexe von B zugeordnet sind;

- 4) wenn Unterschiede im Zellinhalt und in der Punktlagenbesetzung auftreten, d.h. wenn nur Teile der Bauzusammenhänge in A und B topologisch gleich sind, diese aber bestimmend für das Gerüst der Struktur sind.

Weisen die Kristalle A und B keine Ähnlichkeiten auf, oder sind nur sehr entfernte Analogien vorhanden; so werden sie heterotyp genannt.

In Ergänzung zum morphologischen Begriff der Typie wurde ein weiterer Namen eingeführt, der die kristallchemische Verwandtschaft in Hinsicht auf Typie und Mischbarkeit umfaßt: die Isomorphiebeziehungen. Darunter versteht man die Benennung der Mischbarkeit verschiedener Substanzen in Zusammenhang mit ihrer strukturellen Zuordnung. Dabei gilt folgende Bezeichnungsweise /16/ :

Isomorphiebeziehungen	
Typie	Mischbarkeit
isotyp	isomorph mischbar
homöotyp	homöomorph mischbar
heterotyp	heteromorph mischbar

Über die Qualität der Mischbarkeit ist damit noch keine Aussage getroffen.

Die Notwendigkeit dieser Differenzierung ist leicht einzusehen. Ursprünglich bezog sich der Begriff Isomorphie, wegen der Unkenntnis im Feinbau der Kristalle, auf die Ähnlichkeit in der makroskopischen Morphologie, analoge chemische Zusammensetzung und die Fähigkeit Mischkristalle zu bilden /3/. Das heißt aber, Typie und nicht-morphologische Bedingungen wurden miteinander verknüpft, ohne auf die verschiedenen Aspekte kristallchemischer Verwandtschaft einzugehen.

II.3 Isomorphiebeziehungen bei den Heptahydratsulfaten

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, ist die Fähigkeit zur Bildung von Mischkristallen unter den Heptahydratsulfaten seit langem bekannt. Insbesondere die Erscheinung der homöomorphen Mischbarkeit, d.h. homöotype Kristalle setzen sich zu Kristallformen zusammen, die, je nach Mengenverhältnis, denen der reinen Substanzen entsprechen, war schon mehrmals analytisch und kristallographisch untersucht worden.

In zwei neueren Arbeiten /5/, /17/ findet man frühere experimentelle Ergebnisse ausgewertet und ergänzt durch zusätzliche Messungen an verschiedenen Mischkristallreihen. Die Präparation der einzelnen Mischkristalle erfolgte durch spontane Kristallisation aus einer übersättigten Lösung, bestehend aus H_2O und den jeweiligen Mischkomponenten bei vorgegebener Temperatur (~ 300 K). Die Übersättigung wurde erzielt durch Auflösen der Reinphasen im Lösungsmittel bei höheren Temperaturen und anschließender schneller Abkühlung.

Untersucht wurden die Zusammensetzung sowie Habitus und Formen der im Gleichgewicht mit der gesättigten Lösung stehenden auskristallisierten festen Mischphasen. Diese waren binäre Systeme der Ausgangsverbindungen $MeSO_4 \cdot 7H_2O$, $Me = Mg, Ni, Zn, Co, Fe$.

Die Ergebnisse der beiden Arbeiten lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- 1) Bei gleicher Raumstruktur der Endglieder, d.h. isotypen Mischungspartnern, existiert eine lückenlose Reihe von Mischkristallen.
- 2) Bei unterschiedlicher Raumstruktur der Endglieder, d.h. homöotypen Mischungspartnern, bildet sich eine Mischungslücke im System aus. Innerhalb dieses Bereichs gibt es keine homogene Mischphase. Die als Bodenkörper in der Lösung auftretende feste Phase enthält stattdessen, in entsprechenden Mengenanteilen, die Mischphasen beider Systeme an den Grenzen der Mischungslücke.

Die Ergebnisse für die homöomorph mischbaren Systeme lauten im einzelnen:

Tab.II.4 : Die Mischungslücken für binäre Mischkristalle der Verbindungen $\text{MeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Co}$

Me	$\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{SO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$		$\text{Co}_x\text{Me}_{1-x}\text{SO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
	x_1	x_2	x_1	x_2
Mg	0.10	0.47	0.30	0.50
Ni	0.19	0.54	0.55	0.70
Zn	0.37	0.45	0.27	0.46

Aufgeführt in dieser Tabelle sind die Grenzkonzentrationen der jeweiligen Mischungslücken:

Zwischen $0 \leq x \leq x_1$ liegen Kristalle vor, die Habitus und Form der Epsomitreihe besitzen (Raumgruppe $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$), zwischen $x_2 \leq x \leq 1$ solche, die morphologisch denen der Melanteritreihe (Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$) zuzuordnen sind.

Der Bereich zwischen x_1 und x_2 enthält die Mischungslücke.

Kapitel III. Fragestellungen und Hypothesen

III.1 Das kristallchemische Problem; thematische Abgrenzung und erste Lösungsansätze.

Wie im vorangegangenen Kapitel erläutert bestehen signifikante Unterschiede zwischen den beiden Sulfatreihen sowohl im strukturellen Aufbau als auch im Verhalten bei der Mischkristallbildung. Da die einzelnen Verbindungen, chemisch gesehen, bis auf die Metallkationen völlig gleichwertig sind, werden bei dem Versuch, diese Phänomene zu deuten, die Eigenschaften der Metallionen eine zentrale Rolle spielen. Die Aufgabe besteht also zunächst darin, die charakteristischen Merkmale der einzelnen Ionen, soweit sie von Bedeutung sind für die Wechselwirkung mit den übrigen Gitterbausteinen, herauszustellen und in Beziehung zu setzen zu den kristallographischen Details.

Ausgangspunkt der folgenden Überlegungen ist die experimentelle Antwort auf die Fragestellung bezüglich der Bildung von Mischkristallen sowohl zwischen den isotypen als auch den homöotypen Verbindungen. Wie gezeigt wurde, besteht im Existenzbereich aller untersuchten binären Mischkristallsysteme, die in verschiedenen Endgliedern kristallisieren, eine, wenn auch nicht überall identische, Mischungslücke, im Gegensatz zu den isomorph mischbaren Reihen. Das bedeutet: Beide Gastgitter - sowohl das rhombische als auch das monokline - vermögen nur bis zu einer bestimmten Konzentration Fremdionen des anderen Gittertyps aufzunehmen. Oberhalb dieser Konzentrationen sind die entsprechenden Mischphasen instabil und kristallisieren daher nicht aus.

Eine allgemein gültige Regel für die Vertretbarkeit einzelner Bausteine in Mischkristallen - Diadochie - gibt es nicht /3/, /16/. Größere Bedeutung wird allerdings der Teilchengröße zugesprochen. So findet man als Faustregel angegeben, daß die Abweichung der Radien nicht mehr als 15-20% ; bezogen auf den kleineren Radius, betragen darf, um vollständige

Mischbarkeit isotyper Kristalle zu erreichen /16/,/18/. Dabei hängt diese Toleranzgrenze noch von den dynamischen Eigenschaften des Gitters und damit von der Temperatur ab. In der Tat beträgt der relative Unterschied der Ionenradien für die beiden "extremen" homöotypen Mischpartner $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ etwa 17%, wegen $r(\text{Mg}^{2+})=0.65$, $r(\text{Fe}^{2+})=0.76$ /19/ und liegt damit an der oberen Grenze. Diesen "Größeneffekt" allerdings allein verantwortlich zu machen für das Auftreten der Mischungslücke erscheint wenig plausibel, da ja z.B. die isomorph mischbaren Verbindungen $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mit $r(\text{Zn}^{2+}) \approx r(\text{Fe}^{2+})$ eine vollständige Mischkristallreihe bilden. Es muß also über diesen rein sterischen Effekt hinaus bei den vorliegenden homöotypen Mischkristallreihen Mechanismen geben, die zu einer Destabilisierung der substituierten Bausteine und damit, bei entsprechender Konzentration, zu einer Mischungslücke führen ¹⁾.

Wie aus den Röntgenfeinstrukturuntersuchungen an den beiden Repräsentanten $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ hervorging, waren neben den charakteristischen Unterschieden in den Raumgruppensymmetrieelementen auch Änderungen in der Feinstruktur der Zelle, insbesondere der unmittelbaren Umgebung der Metallionen, zu verzeichnen. Beschränkt man sich auf die isolierte Betrachtung der Ligandenpolyeder und vergleicht z.B. die verschiedenen $\text{Me}^{2+} - \text{H}_2\text{O}$ - Bindungsabstände, so erhält man zunächst den Eindruck, als wäre der $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ - "Oktaeder" weniger verzerrt als die beiden $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ - Oktaeder. Ein pauschaler Hinweis auf die unterschiedliche Elektronenstruktur beider Ionen läßt diese Feststellung plausibel erscheinen: Mg^{2+} besitzt eine abgeschlossene Elektronenhülle ²⁾, verhält sich also wie ein kugeliges Gebilde, während Fe^{2+} durch eine unvollständige 3d- Schale über eine anisotrope Ladungsverteilung verfügt und dementsprechend sperrig ist. Eine Substitution beider Ionen führt, die beschriebene Situation ernstge-

1) wegen des Entropiegewinns ist die Bildung von Mischkristallen grundsätzlich begünstigt

2) Neon-Edelgaskonfiguration

nommen, zu einer Veränderung der entsprechenden Gleichgewichtskonfiguration der Umgebung und über die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Liganden und Zentralion zu einer Destabilisierung, damit aber schließlich zu einer unvollständigen Mischkristallreihe.

Die eben skizzierten Vorstellungen bedürfen einer näheren Erläuterung. Zu diesem Zweck ist es sinnvoll, eine kurze Darstellung der energetischen Verhältnisse bei der Ausbildung eines Metallkomplexes, speziell Übergangsmetallkomplexes, der Gestalt $\text{Me}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$ zu geben, da zum einen die Bedeutung struktureller Einflüsse deutlich wird und zum anderen der physikalische Formalismus, der zu einer quantitativen Beschreibung führen soll, begründet werden kann.

III.2 Methodische Vorbereitung: Struktur und Bindungsenergie von Metall - Hydrat Komplexen.

Die Metallionen der Heptahydratsulfate sind, bis auf das Mg^{2+} Ion, zweiwertige Ionen von Metallen der 1. Übergangsreihe des Periodensystems. Unter der Voraussetzung streng ionischer Bindung an die Umgebung, was hier bedeutet: es fehlen exakt 2 Elektronen in der Hülle und Überlapp zwischen Liganden und Zentralion findet nicht statt, ist die Komplexbindungsenergie hauptsächlich durch die Coulombwechselwirkung zwischen Liganden und Metallion gegeben. Ein gewisser Beitrag ist hinzuzufügen, der durch die ebenfalls elektrostatischen Kräfte, welche die dielektrischen H_2O - Moleküle aufeinander ausüben, zustandekommt. Die Diskussion der Komplexbindungsenergie läßt sich separieren in zwei Teile.

2.1 Die Bindungsenergie für Ionen mit kugelsymmetrischer Ladungsverteilung.

Zunächst wird angenommen, das Ion habe kugelsymmetrische Ladungsverteilung, die Struktur der Elektronenhülle sei ähnlich der von Ionen mit Edelgaskonfiguration. Dann läßt sich das Ion in erster Näherung ersetzen durch eine punktförmige Ladung z_{eff} mit $z_{\text{eff}} \approx 2$.

Idealisiert man weiterhin die Liganden, die ja polare Moleküle sind, durch entsprechende Punktdipole mit Dipolmoment p , und ordnet sie oktaedrisch im Abstand r vom Mittelpunkt des Zentralions an, so lautet der einfachste Ansatz für die Energie des Hydratkomplexes /20/, /21/ :

$$\begin{aligned}
 \text{III.1} \quad \phi &= \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 \\
 \phi_1 &= - \frac{6 p z_{\text{eff}} e}{r^2} \\
 \phi_2 &= + \frac{3(12 + \sqrt{2}) \cdot p^2}{4 \cdot \sqrt{2} \cdot r^3} \\
 \phi_3 &= + \frac{6 p_i^2}{2 \alpha}
 \end{aligned}$$

ϕ_1 ist die attraktive Ion - Dipol - Wechselwirkung, ϕ_2 die Abstoßung der Dipole untereinander und ϕ_3 die durch die Polarisierung der H_2O - Moleküle aufgewandte quasielastische Arbeit.

$p_i :=$ induziertes Dipolmoment $= p - p_0$, mit $p_0 =$ statisches Dipolmoment. $\alpha :=$ Polarisierbarkeit des Moleküls.

Die angegebenen Formeln gelten für einen Komplex mit oktaedrischer Symmetrie und sind bei veränderter Ligandenkoordination, z.B. Tetraeder oder Würfel, in den Geometrie - Vorfaktoren zu korrigieren.

Ein etwas realistischeres Modell muß die Abstoßung zwischen Ion und Ligand berücksichtigen, wie sie durch Überlapp der Elektronenwolken von Liganden und Ion zustande kommt. Die damit verbundene positive Energie läßt sich pauschal, nach der Art eines Lennard-Jones Potentials, beschreiben durch den empirischen Zusammenhang:

$$\text{III.2} \quad \phi_4 = \lambda r^{-n}$$

Für die Edelgase liegt der Exponent n im Bereich zwischen 9 und 11 /22/. Der andere Parameter läßt sich dann aus der

Gleichgewichtsbedingung $(\frac{d\phi}{dr})_{\text{tot}}|_{r=r_0}$ ermitteln.

In Ergänzung dieser vier "Grundterme" wurden von einer Reihe von Autoren zusätzliche Einflüsse auf die Bindungsenergie berücksichtigt wie z.B. van der Waals - Kräfte und höhere Multipolmomente der Liganden /23,24,25/.

Am sichersten anzuwenden sind die genannten Beziehungen auf Ionen mit $L=0$ (S) - Bahngrundzuständen, da für diese die gestellten Voraussetzungen zutreffen. In der Reihe der Übergangselemente gibt es drei 2-wertige Ionen, die diese Annahmen erfüllen: Ca^{2+} , Mn^{2+} und Zn^{2+} . Zur Demonstration wurden daher für diese drei Ionen, unter Zuhilfenahme der 4 Terme $\phi_1 \dots \phi_4$, die Bindungsenergien für einen oktaedrischen H_2O - Komplex berechnet. Die Zahlenwerte sind in Tabelle III.1, dritte Spalte von rechts, wiedergegeben:

Tab.: III.1 Die Bindungsenergie oktaedrischer Metallion-Hydrat-Komplexe. Modellrechnung und Experiment.

Me^{2+}	$r_{\text{Ion-H}_2\text{O}}$ (Å)	$p_i \cdot 10^{18}$ (esE·cm)	$\phi_{\text{theor.}}$	$\phi'_{\text{theor.}}$	$\phi_{\text{exp.}}$
			(kJoule/Mol)		
Ca^{2+}	2.37	1.617	-1090	-1144	-1221
Mn^{2+}	2.18	1.767	-1313	-1351	-1411
Zn^{2+}	2.12	1.814	-1396	-1429	-1584

Als empirische Konstanten wurden benutzt:

$$r_{\text{H}_2\text{O}} = 1.38 \text{ Å}, \quad p_0 = 1.85 \cdot 10^{-18} \text{ esE} \cdot \text{cm}, \quad \alpha = 1.48 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2, \\ n = 9, \quad z_{\text{eff.}} = 2.$$

Die Berechnung des induzierten Dipolmoments p_i erfolgte nach der in Anhang III dargestellten Herleitung.

In der letzten Spalte der Tab.: III.1 stehen Zahlenangaben,

die aus thermodynamischen Messungen bestimmt wurden. Bringt man ein gasförmiges Ion in eine sehr große Menge H_2O , d.h. unendliche Verdünnung, so wird eine Reaktionsenthalpie frei, die, bezogen auf ein Mol des Gases und "Normalbedingungen": 1 atm. und 298.2 K, absolute Hydratationswärme genannt wird /25/. Diese experimentelle Größe gestattet die Bindungsenergie der in der Lösung vorliegenden Hydratkomplexe zu ermitteln, wobei aber folgende zusätzliche Beiträge berücksichtigt werden müssen /20/:

- a) die Energie der Wechselwirkung zwischen Ion und den außerhalb der ersten Hydratsphäre befindlichen Wassermolekülen,
- b) die Verdampfungswärme, die notwendig ist, um Raum für den Hydratkomplex $Ion(H_2O)_6$ zu schaffen.

Term a) läßt sich abschätzen mittels der Born'schen Näherung für die Hydratationswärmen in einem homogenen, dielektrischen Medium /26/ :

$$III.3 \quad \Delta H_B \approx -(1 - \frac{1}{\epsilon}) \frac{(z_{eff} \cdot e)^2}{2 R}$$

Term b) ergibt sich nach /27/ zu :

$$III.4 \quad \Delta H_V \approx 25.2 \cdot R^2 \quad (\text{kJoule/Mol})^1)$$

Dabei ist $R = r_{Ion} + 2 r_{H_2O}$

Die Komplexbindungsenergie ergibt sich dann unter Vernachlässigung der unerheblichen Entropieterme aus der absoluten Hydratationsenthalpie ΔH_{abs} :

$$III.5 \quad \phi = \Delta H_{abs} - \Delta H_B - \Delta H_V$$

Für die drei Metallionen wurde gemessen /21/:

Me^{2+}	Ca	Mn	Zn
$\Delta H_{abs} \text{ (kJoule/Mol)}$	1598	1862	2059

Mit $\epsilon \approx 81$ für H_2O und diesen Zahlenangaben wurden die

1) bei 300°K

in der Tabelle III.1 aufgeführten Werte ϕ_{exp} abgeschätzt.

Die theoretischen Zahlen sind in allen drei Fällen etwa 10 % kleiner als die experimentellen, wobei berücksichtigt werden muß, daß weder bei der Modellrechnung noch bei der Auswertung der gemessenen Enthalpien alle im Rahmen dieser Näherungen möglichen Einflüsse zur Geltung kamen.

Die Gegenüberstellung der gemessenen und gerechneten Werte zeigt aber deutlich: Die Bindungsenergie kugelsymmetrischer Ionen in einem Hydratkomplex, wie der hier betrachteten zweiwertigen Metallionen der 1. Übergangsreihe, ist auf die Wirkung elektrostatischer Kräfte zurückzuführen, wobei die einzelnen Atome des Komplexes durch Punktladungen bzw. Punktdipole idealisiert werden dürfen. In erster Näherung genügt es sogar, nur die Punktladung - Dipol - Wechselwirkung zwischen Ion und H_2O - Molekülen zu berücksichtigen, wenn man für das Dipolmoment des Wassermoleküls nur das statische einsetzt:

$$\text{III.6} \quad \phi = - \frac{6 p_o z_{\text{eff}} e}{r^2}$$

Die durch das induzierte Dipolmoment hervorgerufene attraktive Wechselwirkung summiert sich nämlich mit den drei abstoßenden Termen praktisch zu Null, wie aus den mit dem Ansatz III.6 berechneten Zahlenwerten ϕ'_{theor} in Tab.III.1 hervorgeht.

Abgesehen von der Konsequenz, daß auf Grund der stabilisierenden (negativen) Bindungsenergie die Bildung solcher Komplexverbindungen grundsätzlich begünstigt wird, gestattet es die Anwendung des Ion-Dipol-Modells zum Teil, Entscheidungen über die prinzipielle Geometrie des komplexen Moleküls zu treffen: Unterschiedliche Koordination der Liganden beeinflusst die Formeln III.1 und III.2 und gibt damit eine, allerdings beschränkte, Möglichkeit, die Stabilität bestimmter Komplexstrukturen vorherzusagen.

2.2 Der Einfluß unvollständiger Elektronenschalen im Zentralion

Für die zweiwertigen Metallionen der Übergangsreihe zwischen Ca^{2+} und Zn^{2+} sind bis auf Mn^{2+} die Voraussetzungen des vorhergehenden Abschnitts nicht mehr exakt erfüllt. Die unvollständigen 3d - Elektronenschalen geben zu Effekten Anlaß, die innerhalb des einfachen Ion - Dipol Modells nicht mehr beschrieben werden können¹⁾.

Die Spin - Bahn - Wechselwirkung der 3d - Elektronen sei zunächst vernachlässigt. Weiterhin beschränke sich die folgende Betrachtung auf die Elektronenkonfiguration der 3d - Schale. Die Eigenzustände der 3d-Elektronen bilden dann Term - Multipletts $2S+1L$ mit scharfem Bahndrehimpuls L und Gesamtspin S. Die Bildung eines Komplexmoleküls aus Zentralion und Liganden führt, wie im vorigen Abschnitt gezeigt, zu einer elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Ion und Liganden, die, bezogen auf die $3d^n$ - Elektronenkonfiguration, für diese jetzt gesondert berücksichtigt werden muß. Ist diese Wechselwirkung zwischen den 3d - Elektronen und den Liganden schwach gegenüber der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, so kann das ganze als Störung behandelt werden, die dann im wesentlichen zu einer Aufspaltung der Elektronenniveaus des $2L+1$ - fach bahnentarteten Multipletts führt.

Die Art der Aufspaltung läßt sich mit Hilfe der Gruppentheorie bereits aus der Symmetrie des Komplexmoleküls erschließen, während die für quantitative Zwecke entscheidenden energetischen Verschiebungen mit Hilfe von Modellrechnungen bestimmt werden müssen. Als geeignetes Näherungsverfahren bietet sich die Kristall- oder genauer Ligandenfeldtheorie an, die im Rahmen einer quantenmechanischen Störungsrechnung die Aufspaltung der 3d-Energieniveaus, unter der Wirkung des von den Liganden herrührenden elektrostatischen Potentials, berechnet.

1) Unter gewissen Annahmen ist allerdings eine pauschale Berücksichtigung dieser Effekte in diesem Modell noch erfolgreich.

Hierzu wird das Potential am Ort der Elektronen nach Kugelfunktionen entwickelt, wobei aber nur endlich viele Glieder benötigt werden, da die Eigenzustände der Elektronen im freien Ion ebenfalls, bis auf die Radialanteile, Kugelfunktionen sind.¹⁾ Bei den d-Elektronen mit $l = 2$ sind dies genau die Funktionen Y_{2m} , $-2 \leq m \leq 2$. Die Entwicklungskoeffizienten des Ligandenpotentials enthalten im wesentlichen die Ladungsverteilung der Ligandenanordnung und lassen sich unter gewissen Näherungen, z.B. Punktdipole als Liganden, aus strukturellen Daten ermitteln²⁾.

2.2.1 Die Ligandenfeldstabilisierung

Der bedeutendste zur Bindungsenergie kugelsymmetrischer Ionen im Komplex zusätzliche Beitrag ist die sogenannte Ligandenfeldstabilisierungsenergie. Betrachtet man z.B. das Cu^{2+} -Ion, mit der Elektronenkonfiguration $3d^9$, so spaltet das 5-fach bahnentartete $L = 2$ Grundzustands-Multiplett unter der Wirkung des Ligandenfelds (wobei oktaedrische Symmetrie der Umgebung vorausgesetzt sei) auf in ein Bahndublett, das energetisch abgesenkt wird, und in ein höhergelegenes Triplet:

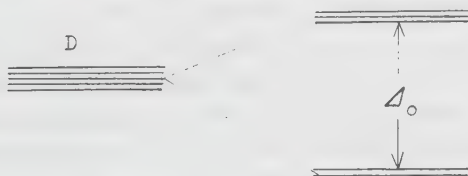


Abb.III.1: Energieniveauschema für Cu^{2+} ($3d^9$) im schwachen, oktaedrischen Ligandenfeld

1) s.a. Anhang I

2) Hier liegt allerdings auch die Schwäche des Verfahrens, da, wie in einem späteren Kapitel noch deutlich wird, die absolute Größenordnung der Energieaufspaltung nur unbefriedigend aus Strukturdaten allein abgeschätzt werden kann und empirische Eichung notwendig ist.

Der Schwerpunkt der Niveaus bleibt erhalten. Der Abstand des Grundzustandsdoublets gegenüber dem angeregten Triplet im Einelektronenniveauschema¹⁾ ist eine wichtige empirische Größe, da sie sowohl spektroskopisch als auch thermodynamisch zugänglich ist. Der entscheidende Unterschied gegenüber einem äquivalenten hypothetischen Ion mit S-Bahngrundzustand ist der Energiegewinn von der Größe $-\frac{3}{5} \Delta_o$, die Ligandenfeldstabilisierungsenergie. Für die anderen Ionen der Übergangsreihe lassen sich ähnliche Werte herleiten:

Tab.III.2: Die Ligandenfeldstabilisierungsenergie für die zweiwertigen Ionen der 1. Übergangsreihe im oktaedrischen Ligandenfeld /28/. $\Delta E_{LFSE} = -c \Delta_o$

$3d^n$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$2s+1_L$	2_D	3_F	4_F	5_D	6_S	5_D	4_F	3_F	2_D	1_S
c	2/5	4/5	6/5	3/5	0	2/5	4/5	6/5	3/5	0

Bei d^2 und d^7 sind noch zusätzliche Beiträge aus der Elektron-Elektron-Wechselwirkung zu berücksichtigen.

Die besondere Bedeutung dieser zunächst nur kristallfeldtheoretisch geforderten Stabilisierungsenergie liegt darin, daß sie einen durchaus meßbaren Beitrag zur Bindungsenergie des gesamten Komplexes liefert, wie z.B. aus den Hydratationswärmen der zweiwertigen Ionen der 3d-Elemente hervorgeht (Abb. III.2).²⁾ Korrigiert man den gezeichneten Verlauf von $-\Delta H_{Hydr.}$ um die aus Elektronenanregungsspektren gewonnenen Stabilisierungsenergien, so wächst $-\Delta H_{Hydr.}$ (korr.) (Kreuze in der Abb.)

- 1) $3d^9$ entspricht einer positiven Ladung
- 2) Die LFSE läßt sich wie schon erwähnt, prinzipiell auch im Ion-Dipol-Modell des Abschnitts 2.1 berücksichtigen, da die Ionenradien ebenfalls nicht monoton verlaufen, sondern im Verhältnis zur Größe der LFSE reduziert werden.

monoton von Ca^{2+} bis Zn^{2+} wie man es für äquivalente S-Ionen erwarten würde.

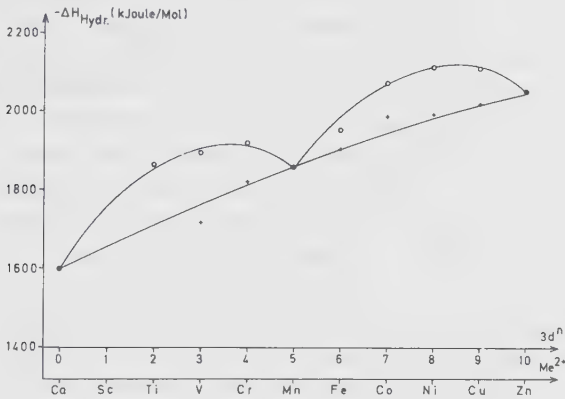


Abb. III.2 Hydratationswärmen der zweiwertigen Ionen der 1. Übergangsreihe. Kreise = experimenteller Verlauf, Kreuze = um die LFSE korrigierte Werte.

Betragsmäßig liegen die zusätzlichen Energien in der Größenordnung 5..10 % der gesamten Hydratationswärmen und sind damit interessant für die thermodynamische und kinetische Stabilität der Komplexionen. Weiterhin ist bemerkenswert, daß die LFSE, wie aus Absorptionsspektren hervorgeht, sowohl für Ionen in wässriger Lösung als auch in einem Kristallgitter (aber Komplexgebunden) praktisch die gleichen Werte besitzt, Zeichen für den geringen Einfluß des Kristallgitters auf das Komplexmolekül /29/.

2.2.2 Der Jahn - Teller - Effekt

Bezogen auf die geometrische Feinstruktur der Hydratkomplexe sind die Auswirkungen der beiden bisher diskutierten Beiträge zur Bindungsenergie nur von grundlegender Art. Für alle

bei den Heptahydratsulfaten in Frage kommenden Metallionen ergibt sich als günstigste Konfiguration des Komplexmoleküls eine oktaedrische Anordnung mit dem Metallion in der Mitte des Oktaeders und sechs umgebenden H_2O - Liganden. Das Gebilde besitzt also, ohne störende Einflüsse von außen, zunächst noch hohe Symmetrie. Eine Änderung dieser Gleichgewichtskonfiguration durch einen inneren Mechanismus ist jedoch prinzipiell möglich bei Hydratkomplexen, wo das oktaedrische Ligandenfeld die Bahnentartung des elektronischen Grundzustands nur teilweise aufgehoben hat. Nach dem Jahn - Teller - Theorem /30/ nämlich ist eine Molekülanordnung, die zu entarteten Elektronenzuständen führt, aus Symmetriegründen instabil gegenüber einer Deformation zu einer Struktur geringerer Symmetrie, vorausgesetzt es handelt sich nicht um 1) eine lineare Molekülkette oder 2) elektronische Kramersdubletts.

Der Beweis erfolgt in Störungsrechnung 1. Ordnung im Zustandsraum der elektronischen Basisvektoren, mit dem linearen Glied der Entwicklung des Wechselwirkungspotentials Elektron - Ligand nach den Normalkoordinaten des Komplexmoleküls als Störoperator. Die Matrixelemente sind identisch null, wenn sich das System im Gleichgewichtszustand befindet. Bereits aus den Symmetrieeigenschaften der elektronischen Wellenfunktionen und der Normalschwingungen heraus lassen sich mit Hilfe der Gruppentheorie grundsätzliche Aussagen über die Stabilität der Ligandenanordnung gewinnen.

Anschaulich ist die Wirkung des Jahn-Teller-Effekts leicht einzusehen: Ähnlich wie das bei der Ligandenfeldstabilisierung der Fall war, führt die Aufspaltung des bahnentarteten Elektronenniveaus durch Symmetrierniedrigung bei gleichzeitiger Schwerpunktserhaltung zu einer Energieabsenkung des Grundzustands und damit zu einer thermodynamischen Stabilisierung. Das Grundzustand-Bahndublett des Cu^{2+} -Ion vom vorigen Abschnitt z.B. spaltet unter dem Einfluß einer Symmetrierniedrigung auf die Punktgruppe D_{4h} (tetragonale Symmetrie) auf in zwei Singulets, von denen eines um den Ener-

giebetrag δE abgesenkt wird:

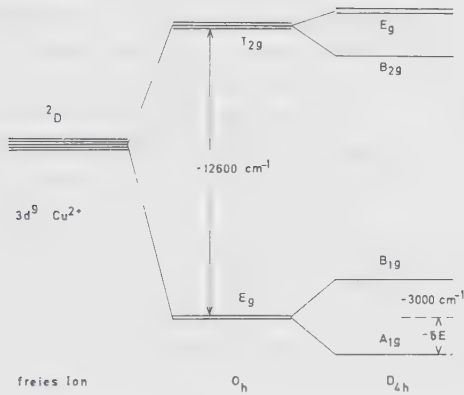


Abb.III.3 Aufspaltung der Energieniveaus des Grundzustands von Cu^{2+} in einem Ligandenfeld tetragonaler Symmetrie.

Die Symmetrierniedrigung erfolgt durch Streckung oder Stauchung des Oktaeders parallel zu einer vierzähligen Achse. Bei der Abschätzung der tatsächlichen Energieabsenkung infolge Symmetrieänderung des Moleküls sind noch quadratische Terme in der Potentialentwicklung (elastische Energie) zu berücksichtigen. Die gesamte Stabilisierungsenergie liegt dann bei Cu^{2+} im Bereich von einigen $1000 \text{ cm}^{-1} \leq 12 \cdot 10^3 \text{ Joule/Mol}$ /31/ und ist damit eine Größenordnung kleiner als die LFSE und zwei Größenordnungen kleiner als die Ion-Dipol-Energie des Komplexes.

Wegen der ursprünglich oktaedrischen Symmetrie des "ungestörten" Moleküls ist die Richtung, in der die Verzerrung erfolgen soll, nicht eindeutig festgelegt. Beim Cu^{2+} -Ion kann die Symmetrierniedrigung nach D_{4h} längs der drei 4-zähligen Achsen des Oktaeders erfolgen, wobei die Art der Verzerrung -

ob Streckung oder Stauchung - ebenfalls nicht eindeutig ist. Allerdings vermögen anharmonische Terme im Hamiltonian der Molekülschwingungen oder Entwicklungsglieder höherer Ordnung im Potential der Elektron-Ligand-Wechselwirkung eine Potentialbarriere zwischen den äquivalenten Gleichgewichtskonfigurationen aufzubauen, die bei genügend tiefen Temperaturen und kleinen Nullpunktsschwingungen zu einer stabilen Verzerrung in einer bestimmten Richtung führen kann.¹⁾

In diesem Fall liegt ein statischer Jahn-Teller-Effekt vor, der sich bei Strukturuntersuchungen bemerkbar macht. Bei höheren Temperaturen werden angeregte Schwingungszustände des Moleküls besetzt und dadurch die Wahrscheinlichkeit zur Durchtunnelung der Barriere vergrößert. Es setzt Umorientierung ein, der Jahn-Teller-Effekt wird dynamisch /31/.

III.3 Konkretisierung: Der Jahn-Teller-Effekt bei den Metallionen der Heptahydratsulfate. Versuch einer qualitativen Erklärung

3.1 Argumente

Das Auftreten des Jahn-Teller-Effekts vorherzusagen in realen Fällen wo, a) nicht mehr nur das isolierte Komplexmolekül allein betrachtet werden darf, sondern Gittereffekte berücksichtigt werden müssen, und b) zusätzliche Störungen wie z.B. die Spin-Bahn-Wechselwirkung eine Rolle spielen können, ist problematisch, wie die umfangreiche Literatur sowohl theoretischer als auch experimenteller Art anzeigt. Allein schon aus methodischen Gründen sind daher experimentelle Situationen interessant, die eine systematische Diskussion zulassen. Die beiden homöotypen Heptahydratreihen scheinen hierfür ein instruktives Beispiel zu geben, da 1. unter den Metallkationen

1) Bei Triplettorbitalen liefert bereits die lineare Näherung eine Potentialbarriere und damit die Möglichkeit zu stabilen Verzerrungen./31/

neben potentiellen Jahn-Teller-Kandidaten auch "gewöhnliche" Ionen vorliegen, und 2. diese Klassenbildung in Zusammenhang mit der makroskopischen Gitterstruktur gebracht werden kann /5,6/. Stellt man nämlich die Typen der Bahngrundzustände im oktaedrischen Ligandenfeld für die zweiwertigen Metallionen Me^{2+} der einzelnen Verbindungen $\text{MeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ den Raumgruppensymmetrien der Kristallgitter gegenüber, so ergibt sich folgende Abhängigkeit:

Tab.III.3 Zusammenhang zwischen Kristallsymmetrie und elektronischen Eigenschaften der Metallionen der Heptahydrate.

Me^{2+}	Raumgruppe	Elektronen konf.	Grundzustand freies Ion O_h -Symm.		Entartung in O_h
Mg	$\text{P2}_12_12_1$	$2p^6$	$1S$	$1A_{1g}$	Singulett
Ni	"	$3d^8$	$3F$	$3A_{2g}$	"
Zn	"	$3d^{10}$	$1S$	$1A_{1g}$	"
Mn	$\text{P2}_12_12_1$ $\text{P2}_1/c$	$3d^5$	$6S$	$6A_{1g}$	"
Fe	$\text{P2}_1/c$	$3d^6$	$5D$	$5T_{2g}$	Triplet
Co	"	$3d^7$	$4F$	$4T_{1g}$	"
Cu	"	$3d^9$	$2D$	$2E_g$	Dublett
Cr	"	$3d^4$	$5D$	$5E_g$	"

Bis auf das dimorphe $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ besitzen alle Verbindungen mit Metallionen, die einen Singulett-Bahngrundzustand in O_h -Symmetrie haben, rhombische Gittersymmetrie, während alle anderen Ionen, deren Grundzustände entartet sind, im monoklinen System auftreten. Unterstellt man das Auftreten einer Jahn-Teller-Wechselwirkung für die zuletzt genannten Ionen, so läßt sich das Entstehen einer unterschiedlichen Gitterstruktur

durch einen kooperativen Effekt der den Gesamtkristall aufbauenden Komplexmoleküle erklären, wobei aus einer lokalen Symmetrieeinminderung der einzelnen Moleküle eine makroskopische des Kristalls resultiert /32,33,34/.

Dieser zunächst verlockenden Hypothese stehen allerdings zwei Tatsachen entgegen, die eine Interpretation in dieser Richtung wieder fragwürdig erscheinen lassen. Erstens zeigt ein Vergleich der experimentellen Feinstrukturdaten von $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, daß auch die Hydratkomplexe im rhombischen $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ keine hohe Symmetrie besitzen, die Symmetrieunterschiede zwischen den $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ und $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Polyedern also nur quantitativer Art sein können. Zweitens führt die Spin-Bahn-Wechselwirkung der 3d-Elektronen in Fe^{2+} und Co^{2+} zu einem nicht vernachlässigbaren Einfluß auf die Energieniveaus und Eigenzustände der 3d-Elektronen. Ohne Jahn-Teller-Effekt bereits ist das Orbital-Triplett des Co^{2+} aufgespalten, der Grundzustand ist ein Kramers-Dublett, das gegenüber Jahn-Teller-Wechselwirkung stabil ist /35,36/. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung beim Fe^{2+} bewirkt, daß, wiederum ohne den J - T - Effekt einzubeziehen, als Grundzustand ein Spin-Triplett vorliegt, für welches im Prinzip zwar, ähnlich wie es für entsprechende Bannentartung gilt, ein J-T-Effekt möglich ist, die Stabilisierung aber um etwa 1/100 kleiner ist als dort/35/. In beiden Fällen kommt es also zu entweder keiner oder nur zu einer schwachen Aufspaltung des Grundzustands, vorausgesetzt, die Elektron-Ligand-Wechselwirkung tritt als eine Störung des Systems in Erscheinung, die erheblich kleiner ist als die Spin-Bahn-Wechselwirkung selber. Dies ist aber nur das andere Extrem einer Betrachtungsweise, die z.B. die Spin-Bahn-Wechselwirkung vernachlässigt und Störungsrechnung mit dem J-T-Effekt im Multiplett der reinen Bahnzustände betreibt. Das physikalisch konsequente Verfahren, die gleichzeitige Behandlung beider Effekte, wurde theoretisch z.B. von Öpik und Pryce /37/ durchgeführt, die auch eine Diskussion der relativen Einflüsse vorgenommen haben. Ihre Rechnungen, speziali-

siert auf einige Beispiele, bestätigen, daß das Vorhandensein einer genügend großen Spin-Bahn-Kopplung den J-T-Effekt völlig zu unterdrücken vermag.

Die Frage nach der Stabilität einer gegebenen Molekülkonfiguration bestimmter Symmetrie kann also solange voraussagend nicht beantwortet werden, wie die Größenordnung der Jahn-Teller-Wechselwirkung im Verhältnis zur Spin-Bahn-Wechselwirkung im diskreten Beispiel nicht bekannt ist. Konsequenterweise gilt dies auch unter Hinzunahme weiterer Störterme wie z.B. den Einfluß des Gitters auf den Komplex bei Einbau in einen Kristall niedriger Symmetrie. Ob unter den genannten Voraussetzungen ein J-T-Effekt überhaupt möglich ist und welche Auswirkungen zu erwarten sind, läßt sich wegen der vielen eingehenden Parameter und unzureichenden Theorie nicht ohne weiteres entscheiden, sondern bleibt in erster Linie ein Problem experimenteller Art.

3.2 Experimentelle Zielsetzung

Vergißt man für einen Augenblick die angeführten Einwände¹⁾ gegen ein pointiertes Auftreten des J-T-Effekts in den Hydratkomplexen der monoklinen Kristallreihe und bleibt bei der Hypothese, daß die unterschiedlichen Kristallformen der beiden homöotypen Reihen Folgeerscheinung eines solchen Elektron-Gitter-Mechanismus sind, so erhebt sich die Frage nach experimentellen Kriterien.

Da der J-T-Effekt zu einer Symmetrierniedrigung der lokalen Umgebung führen soll, stehen Untersuchungen, die Aussagen über die strukturellen Verhältnisse am Ort des Metallion-Hydrat-Komplexes liefern, im Vordergrund. Wie bereits erwähnt,

- 1) Für Cu^{2+} und Cr^{2+} sind die Argumente mit der Spin-Bahn-Wechselwirkung ohnehin nicht wirksam - in 1. Näherung -, da in O_h -Symmetrie ein E_g -Dublett vorliegt als Grundzustand und nichtverschwindende Störmatrixelemente nur mit höherangeregten Zuständen möglich sind /35,37/.

können die zu beobachtenden Symmetrieänderungen nur quantitativer Art sein, da, bis auf die Inversion in den monoklinen Kristallen, keine weiteren exakten Punktgruppenelemente für die Hydratkomplexe vorliegen. Nimmt man aber an, daß näherungsweise, wie es die Röntgendaten vorschlagen, rhombische Punktsymmetrie (D_{2h}) zu setzen ist, so müssen die Ligan- denfeldterme¹⁾, die Abweichungen von der kubischen Symmetrie (O_h) ergeben, in Fall der monoklinen Gitter größer sein als bei denen mit der rhombischen Raumgruppe.

Dieser Vermutung wird nachgegangen in Kapitel IV, wo einmal Ergebnisse in der Literatur gesichtet werden, zum anderen eigene Mössbauereffektmessungen an $(Fe, Me)SO_4 \cdot 7H_2O$ - Mischkristallen in beiden Sulfatreihen vorgestellt werden. Die Spektroskopie an den Mischkristallen hat, abgesehen von der Frage nach systematischen Symmetrieunterschieden, noch eine zusätzliche, für die Diskussion des Jahn-Teller-Effekts entscheidende Bedeutung. Substituiert man nämlich ein Metallion der rhombischen Reihe durch ein entsprechendes der monoklinen, so wird das Fremdion, bei entsprechender Jahn-Teller-Wechselwirkung, die Nichtgleichgewichtskonfiguration des Komplexmoleküls zu verändern trachten. Bei der analogen Substitution durch kugelsymmetrische Ionen in den monoklinen Gittern beschränkt sich die Wechselwirkung zwischen Ion und Umgebung nur auf eine Stabilisierung der elastischen Energie des Moleküls und wird daher weniger effektiv sein. In der Tat ergaben sich bei den kristallchemischen Untersuchungen der einzelnen Mischphasen (Kapitel II) deutliche Unterschiede in den Bereichsgrenzen der nicht-isomorph mischbaren Kristallsysteme. Bis auf das im Ergebnis ohnehin etwas unsichere Mischkristallsystem $(Co, Ni)SO_4 \cdot 7H_2O$ ²⁾ nehmen die monoklinen Gastgitter durchschnittlich etwa 50 % Fremdionen auf, während in den

1) die für die 3d-Elektronen benötigten

2) die Angaben für den Existenzbereich dieses Mischphasensystems wurden aus über 40 Jahre alten Daten gewonnen.

rhombischen Gittern die Metallkationen in stark variierendem, jedoch geringerem Umfang substituiert werden als in den monoklinen. Das heißt aber:

1. Eine Stabilisierung der Metallionen der rhombischen Kristallformen im monoklinen Fremdgitter erfolgt leichter als dies bei den Ionen der monoklinen Reihe umgekehrt der Fall ist.
2. Die unterschiedliche Fähigkeit zur Stabilisierung der "Jahn-Teller-Ionen" in den einzelnen rhombischen Gastgittern muß sich in entsprechend unterschiedlicher Veränderung der lokalen Umgebung bemerkbar machen und daher spektroskopisch sichtbar werden. Geht man wegen der Isotypie der einzelnen Verbindungen innerhalb einer Reihe von gleichen Feinstrukturverhältnissen im ungestörten Gitter aus, so sind weitere charakteristische Eigenschaften des jeweiligen Kristallgitters, z.B. Molekülbindungskräfte und/oder sterische Effekte, wie sie am Anfang dieses Kapitels erwähnt wurden, zu diskutieren.

Kapitel IV. Die Mikrostruktur der Metall-Hydrat Komplexe in den Heptahydratsulfaten. Lokale Spektroskopie an den Metallionen.

IV.1 EPR - Messungen

1.1 Einführung

Bringt man ein freies paramagnetisches Ion oder Atom in ein Magnetfeld H , so spaltet der durch den Gesamtdrehimpuls J charakterisierte elektronische Grundzustand auf in $2J+1$ äquidistante Zeemanniveaus. Innerhalb dieser Multipletts können magnetische Dipolübergänge unter Einhaltung der Auswahlregel $\Delta M_J = \pm 1$ erfolgen, mit der Resonanzbedingung für die Energie:

$$\begin{aligned} \text{IV.1} \quad \Delta E &= h \cdot \nu = g \beta H \\ g &= \text{Lande'-Faktor} \\ \beta &= \text{Bohrsches Magneton} \end{aligned}$$

Beim Einbau eines solchen Ions oder Atoms in einen Kristall treten zusätzlich zu den Wechselwirkungen im freien Ion¹⁾ auf: die Austauschwechselwirkung mit benachbarten magnetischen Dipolen und die elektrostatische Wechselwirkung mit der Umgebung (Kristallfeld).

Diese Kristalleffekte heben die J - Entartung des Elektronenzustands ganz oder teilweise auf, d.h. J ist keine gute Quantenzahl mehr.

Die Berücksichtigung aller Wechselwirkungsterme führt zu einem im allgemeinen komplizierten Hamiltonian des Ions oder Atoms. Da bei den EPR - Messungen nur Übergänge zwischen den niedrigsten Energieniveaus erfolgen, und diese gewöhnlich gut separiert sind von den höhergelegenen, läßt sich das Problem der Berechnung von Energieaufspaltungen reduzieren auf den Ansatz mit einem modifizierten Spin - Hamiltonian H' , in dem

1) z.B. Spin-Bahn, Hyperfeine Wechselwirkung

nur noch die Energieterme auftreten, die als kleine Störung des Systems betrachtet werden können /38/:

$$\text{IV.2 } H' = \beta \underline{H}(g)\underline{S} + \underline{S}(D)\underline{S} + \underline{S}(A)\underline{I} + \underline{I}(P)\underline{I} - \gamma\beta_N \underline{H} \cdot \underline{I}$$

Die tensoriellen Größen (g) , (D) , (A) , (P) lassen sich in Störungsrechnung 2.Ordnung aus den elektronischen Zuständen des freien Ions im Ligandenfeld berechnen. $\underline{S}$ ist der effektive Spin des Grundzustands.

Bei rhombischer Umgebung des Ions (Atoms) lautet H' in Komponentendarstellung, unter Vernachlässigung der beiden letzten Terme¹⁾:

$$\text{IV.3 } H' = \beta \sum_i g_i H_i S_i + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) + \sum_i A_i S_i I_i$$

Der letzte Summand von IV.3 beschreibt die Hyperfeinwechselwirkung zwischen Kernspin $\underline{I}$ und effektivem Hüllenspin $\underline{S}$. Die Feinstrukturterme D und E ergeben die Nullfeldaufspaltung ($\underline{H} = 0$) des Grundzustands und sind bestimmt durch die Wechselwirkung zwischen Grundzustand und höhergelegenen Zuständen über das Ligandenfeld, die Spin-Bahn- und Spin-Spin-Kopplung. Ihre theoretische Berechnung, einschließlich der g -Faktoren, erfolgt im Rahmen der Ligandenfeldtheorie, bzw. MO-Theorie, und läßt in gewissen Fällen Rückschlüsse auf die Bindung an die Umgebung, insbesondere die räumliche Struktur, zu.

1.2 Experimentelle Ergebnisse

Von den Metallionen der beiden Heptahydrat-Reihen sind im Prinzip, bis auf die diamagnetischen Mg^{2+} - und Zn^{2+} - Ionen, alle anderen zur Durchführung von EPR - Messungen geeignet.

- 1) Zeemann-Effekt und Quadrupolwechselwirkung des Kerns mit der Elektronenhülle.

Experimentelle Ergebnisse liegen vor:

Am Mn^{2+} in $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /39/, /40/, /41/; am Mn^{2+} in $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /40/;
am Ni^{2+} in $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /42/, /43/; am Co^{2+} in $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /44/ und
am Cu^{2+} in $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /45/.

Alle untersuchten Mischkristalle hatten die rhombische Kristallsymmetrie (Reinverbindung: $\text{P}2_12_12_1$), d.h. die Ergebnisse beziehen sich nur auf die Strukturverhältnisse der Epsomit-Reihe. Der Grund für diese Beschränkung liegt in der Anzahl äquivalenter Gitterplätze für die Metallionen in der Einheitszelle: Bei den rhombischen Sulfaten sind alle vier, bei den monoklinen dagegen nur je zwei Formeleinheiten geometrisch äquivalent. Die Autoren von /44/ haben versucht, EPR - Messungen am reinen $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (monoklin) durchzuführen, konnten aber wegen der Existenz zweier strukturell verschiedener Plätze für das Co^{2+} - Ion keine brauchbare Auflösung des Spektrums erzielen.

Die in den Meßergebnissen enthaltene Information gliedert sich in zwei Bestandteile:

1.2.1 Die Orientierung der Hauptachsen des g - Tensors relativ zum Kristall

In Tabelle IV.1 sind die in der Literatur angegebenen Winkel, die die Hauptachsen der g - Tensoren mit den Kristallachsen bilden, für die verschiedenen Substanzen zusammengefaßt.

Die Werte für Co^{2+} in $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und Mn^{2+} in $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wurden dabei aus äquivalenten Zahlenangaben umgerechnet. Für Mn^{2+} in $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ lag nur die Orientierung der z -Achse des g - Tensors vor.

Den Hauptachsenwinkeln zum Vergleich gegenübergestellt sind die aus den Röntgenfeinstrukturuntersuchungen am $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ermittelten Winkel zwischen den Bindungslängen $\text{Mg} - \text{O}(\text{w})$ des Ligandenpolyeders mit den Kristallachsen.

Tab.IV.1: Die Orientierung der g - Tensor - Hauptachsen relativ zum rhombischen Kristallsystem $\underline{a}_r$, $\underline{b}_r$, $\underline{c}_r$.

Gast-substanz	EPR-Ion	T(K)	g_i	g_i	$(\underline{a}_r)$	$(\underline{b}_r)$	$(\underline{c}_r)$
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Cu^{2+} /45/	300	g_2	2.19	44	134	89
			g_1	2.12	106	71	26
			g_3	2.38	129	130	116
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Co^{2+} /44/	20	g_y	3.30	44	134	90
			g_z	6.90	99	81	13
			g_x	2.30	133	134	103
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Ni^{2+} /42/	---	g_z	2.20	18	108	90
			g_x	----	90	90	0
			g_y	----	108	162	90
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Mn^{2+} /43/	300	g_z	1.995	105	68	28
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Mn^{2+} /39/	290	g_z	2.000	106	162	97
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Fein- struktur /10/		Mg-O(w1,4)		23	112	83
			Mg-O(w3,6)		108	66	31
			Mg-O(w2,5)		106	145	121

Wie die Tabelle erkennen läßt, ist die Übereinstimmung der Resultate für die einzelnen Systeme und Meßsonden zufriedenstellend, insbesondere für die beiden Messergebnisse am $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Die maximalen Abweichungen betragen etwa 20° .

Weiterhin besteht große Ähnlichkeit zwischen den experimentellen Winkeln und den Angaben für die relative Orientierung des Ligandenpolyeders zum Kristall.

Bei exakter rhombischer Symmetrie des Polyeders wären Tensorhauptachsen und Symmetrieachsen (drei zweizählige Drehachsen) identisch. Wie aus dem Vergleich hervorgeht, kann somit näherungsweise von einer lokalen D_{2h} - Symmetrie des $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6$ Komplexes im rhombischen¹⁾ Kristallgitter gesprochen werden. Für die Wechselwirkung des Metallions mit seiner Umgebung ist also in erster Linie nur die nächste Nachbarschaft, die Hydrathülle, entscheidend.

1.2.2 Die Feinstrukturparameter D und E

Die Aufspaltung des spinentarteten Grundzustands, ohne äußeres Magnetfeld und bei verschwindender Hyperfeinwechselwirkung, wird - bei rhombischer Symmetrie des Problems - vollständig beschrieben durch die Angabe zweier Parameter: D und E; bei nur axialer Symmetrie genügt sogar einer, $E \rightarrow 0$.

Bei den experimentell eingesetzten Metallionen zur EPR-Untersuchung an den Heptahydratsulfaten findet sich nur bei Mn^{2+} und Ni^{2+} eine Feinstruktur in der Aufspaltung des Grundzustands. Cu^{2+} und Co^{2+} haben jeweils ein Kramersdublett ($S \approx \frac{1}{2}$) als Grundzustand²⁾, welches nur durch ein äußeres Magnetfeld, bzw. Hyperfeinwechselwirkung, aufgespalten werden kann.

Die Zahlenwerte für D und E der einzelnen Arbeiten sind in Tabelle IV.2 dargestellt. Mit aufgenommen wurden, soweit bekannt, die übrigen Parameter des Spinhamiltonian.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist eine Übereinstimmung der Resultate - bezogen auf Mn^{2+} - nur zum Teil vorhanden. Vergleicht man die Angaben für das Mn^{2+} - Ion miteinander, so sind

- 1) Für das monokline Gitter gelten sicher, wegen der Strukturverwandtschaft, ähnliche Aussagen
- 2) Das E_g - Bahndublett des Cu^{2+} - Ion spaltet unter der Wirkung nichtkubischer Kristallfelder auf in zwei gut separierte Bahnsingulets, die aber beide noch zweifach spinentartet sind. Das tiefergelegene Kramersdublett dient als Grundzustand für die EPR-Spektroskopie.

Tab.IV.2 : Spinhamiltonian-Parameter aus EPR-Untersuchungen an den Heptahydratsulfaten.

Gast-substanz	EPR-Ion	g_z	$D \cdot 10^4$	$E =$	$A_z =$	$A_x, A_y =$
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Mn^{2+} /39/	2.000 ± 0.005	399.	0	-88.4	---
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Mn^{2+} /41/	---	400.	13.5	$\pm 90.$	---
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Mn^{2+} /40/	2.003 ± 0.005	385. ± 5	89. ± 10	-86. ± 5	$\pm 81.$ ± 10
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	Mn^{2+} /40/	1.995 ± 0.005	417. ± 5	69. ± 10	-85. ± 5	$\pm 81.$ ± 10
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	Ni^{2+} /42/	2.200	-35600	-15000	---	---

Die Energieparameter sind in cm^{-1} angegeben; Die g -Faktoren für Cu^{2+} und Co^{2+} sind in Tab.IV.1 mit aufgeführt.

zwar die Werte für den axialen Parameter D , bezogen auf $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, praktisch dieselben, jedoch besteht Widerspruch bei dem rhombischen Term E . Bei /39/ und /41/ gilt $E \approx 0$ und damit die Aussage, daß fast keine rhombische Störung im Ligandenfeld vorliegt¹⁾, während bei den übrigen Untersuchungen eine durchaus endliche Störung gemessen wird. Letzteres Ergebnis erscheint vertrauenswürdiger, wenn man berücksichtigt, daß 1) für Ni^{2+} im isotypen $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ $E \neq 0$, und für Mn^{2+} in

1) das heißt: D_4, D_{4h} - Symmetrie des Komplexmoleküls

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ praktisch die gleichen Werte wie für Mn^{2+} in $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ resultieren,

2) bei /40/ die Hyperfeinwechselwirkung auch nicht-axiale Komponenten aufweist und

3) die g-Faktoren für Cu^{2+} und Co^{2+} im isotypen $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ stark anisotrop sind.

Leider ist eine über diesen qualitativen Aspekt hinausgehende Diskussion des vorliegenden Zahlenmaterials nicht möglich, da eine theoretische Kalkulation der Feinstrukturparameter, wie bereits angedeutet, eine genaue Kenntnis der angeregten Elektronenniveaus und der beteiligten Wechselwirkungen fordert.

Für das Mn^{2+} - Ion wurden ausführliche Rechnungen angestellt von z.B. M.H.L. Pryce /46/ sowie Sharma, Das und Orbach /47, 48, 49/, mit der Absicht, die Bedeutung verschiedener Wechselwirkungen zwischen dem ^6S -Grundzustand und höherangeregten Zuständen zu studieren. Rein qualitativ ergeben sich in 1. Näherung folgende Zusammenhänge zwischen D, E und den nicht-kubischen Entwicklungsgliedern des Ligandenfelds:

$$\begin{array}{lll} \text{IV.4} & D \sim & b_{20} \\ & E \sim & b_{22}^c \end{array} \quad 1)$$

Die Berechnung der Proportionalitätskonstanten ist stark abhängig von den bei der Störungsrechnung zugrundegelegten Modellvorstellungen.

Bartko /41/ hat versucht, eine theoretische Abschätzung der Parameter D und E für Mn^{2+} in $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ durchzuführen. Mit Hilfe von über ein Punktladungsmodell berechneten Ligandenfeldtermen²⁾ ergaben sich bei ihm die Werte $D \approx 492 \cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ und $E \approx 22 \cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1}$, in qualitativer Übereinstimmung mit seinen experimentellen Angaben. Die Werte für E, sowohl seine

1) Zur Definition der Koeffizienten siehe Anhang I

2) unter Verwendung der Atomlagen aus der Röntgenfeinstrukturuntersuchung am $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

experimentellen als auch theoretischen, erscheinen aber auf Grund der erwähnten Einwände recht zweifelhaft.

Abgesehen vom Problem, die Spinhamiltonian-Parameter theoretisch gut zu verstehen, bestünde auf Grund der Relationen IV.4 wenigstens prinzipiell die Möglichkeit, Kristallfeldänderungen in einer systematischen Reihe nachzuweisen. Bis auf die vergleichende Untersuchung Mn^{2+} in $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, die im Rahmen der angegebenen Meßgenauigkeit auf gleiche Zahlenwerte führt und damit sehr ähnliche lokale Struktur nachweist, liegen sonst keine weiteren Messungen dieser Art an isotypen und vor allem homöotypen Repräsentanten vor.

IV.2 Elektronenanregungsspektren

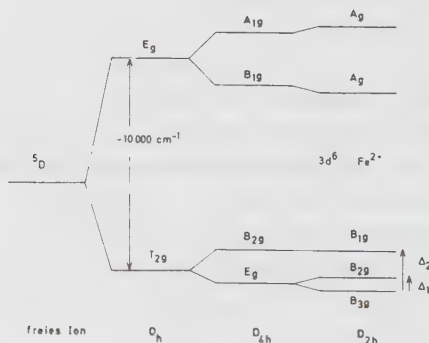
Anders als bei der Elektronenparamagnetischen Resonanz lassen sich durch Spektroskopie von Strahlungsübergängen zwischen elektronischem Grundzustand und angeregten Zuständen die höhergelegenen Energieniveaus direkt bestimmen und etwaige, durch das Kristallfeld verursachte, Niveaufaufspaltungen optisch ausmessen. Voraussetzung für die Beobachtung der im wesentlichen auftretenden elektrischen Dipolstrahlung ist, daß es sich, im Zusammenhang mit Auswahlregeln, um erlaubte Übergänge handelt. So sind z.B. Übergänge zwischen Zuständen verschiedener Spinquantenzahlen und auch Übergänge zwischen Zuständen gleicher Parität verboten. Durch Mischen von Zuständen verschiedener Spinquantenzahlen als Folge der Spin-Bahn-Wechselwirkung und Kopplung der Elektronenbewegung an Gitterschwingungen sind trotzdem Dipolübergänge, wenn auch geringer Intensität, möglich. Insbesondere für die interessierenden $3d - 3d$ - Anregungsspektren (gerade Parität) der Me^{2+} - Ionen in den Heptahydraten spielen Paritätsänderungen der Schwingungszustände des Hydratkomplexes im Kristall bei der Anregung eine große Rolle.

Elektronenanregungsspektren an Metallionen der Heptahydratserien wurden erstmals systematisch durchgeführt von O.G. Holmes und D.S. McClure /29/, für $\text{FeSC}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Kennzeichen dieser Spektren ist, daß sie fast identisch sind mit jenen, die an den entsprechenden Metallionen in wässriger Lösung aufgenommen wurden. Als Ursache vermuten die Autoren, daß die (unmittelbare) Umgebung des Ions in Lösung dieselbe sei wie im Kristall¹⁾ und Fluktuationen in der Konfiguration zu langsam erfolgen, um die Breite der Absorptionsbanden zu beeinflussen.

Sowohl in der Lösung als auch im Kristall sind diese Absorptionsbanden stark verbreitert, Folge der Molekülschwingungen des Polyeders $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6$. Die durch nichtkubische Anteile des Kristallfelds bewirkte Feinstruktur in den Übergängen ist daher überhaupt nicht oder aber nur sehr schwer zu identifizieren.

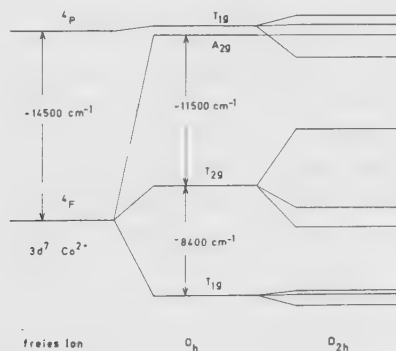
Bei $\text{FeSC}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wurde der Übergang $T_{2g}({}^5D) \rightarrow E_g({}^5D)$ gemessen, wobei die Absorptionsbande ein Dublett ergab, welches der Aufspaltung des E_g -Zustands durch axiale und rhombische Kristallfeldterme entspricht. Für den Kristallfeldparameter lautet der experimentelle Wert $\Delta_o = 10000 \text{ cm}^{-1}$, während die Aufspaltung des E_g -Dubletts 2000 cm^{-1} ist. Die gemessene Halbwertsbreite der beiden "Absorptionslinien" beträgt 6000 cm^{-1} !

Abb.IV.1: Niveauschema von Fe^{2+} im rhombischen Kristallfeld, ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung.



Etwas mehr Information enthalten die Messungen am $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Beobachtet wurden 4 Absorptionsbanden: $T_{1g}({}^4F) - T_{1g}({}^4P)$ (drei Übergänge) und $T_{1g}({}^4F) - A_{2g}({}^4F)$ (ein Übergang). $T_{1g}({}^4F)$ ist der Grundzustand des Co^{2+} - Ions im oktaedrischen Feld. Bei rhombischem Kristallfeld spalten die T - Zustände auf in je drei Bahnsingulets: d.h. $T_{1g}({}^4F) - T_{1g}({}^4P)$ besteht aus drei nahebeieinander liegenden Absorptionskomponenten (Abb.IV.2).

Abb.IV.2: Niveauschema von Co^{2+} im rhombischen Kristallfeld, ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung.



Die beste Auflösung wurde erzielt für Messungen bei 95 K , wobei die Energieaufspaltungen des $T_{1g}({}^4P)$ - Triplets bestimmt wurden zu $E_3 - E_2 = 700 \text{ cm}^{-1}$ und $E_2 - E_1 = 2500 \text{ cm}^{-1}$, mit $E_3 > E_2 > E_1$, d.h. das Kristallfeld enthält sowohl axiale als auch rhombische Anteile. Ordnet man die Aufspaltung des "Dubletts" E_3, E_2 der rhombischen Störung, die Aufspaltung $\frac{1}{2}(E_3 + E_2) - E_1 = 2850 \text{ cm}^{-1}$ der axialen Störung zu, so folgt, unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung, aus einer Abschätzung der Autoren für das Verhältnis des rhombischen zu dem axialen Kristallfeldterm: $|b_{22}^c/b_{20}| = 0.27$.

1) strukturell gesehen

Bemerkenswert für das gemessene Energieniveauschema ist, daß es für die beiden nichtäquivalenten Co^{2+} -Plätze in der Elementarzelle Gültigkeit beansprucht¹⁾; Abweichungen, die sich auf Grund der verschiedenen Strukturverhältnisse der Umgebung einstellen, jedenfalls innerhalb des spektralen Auflösungsvermögens liegen. Das bedeutet, zieht man die Feinstrukturdaten am isotypen $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zum Vergleich heran /6/, daß die zueinander "inversen" Hydratkonfigurationen am Co^{2+} (gestreckter-gestauchter Oktaeder) nahezu gleiche Wirkung auf die Energieniveaus des Metallions ausüben²⁾. Eine weitere Bestätigung und Diskussion dieses Phänomens erfolgt im Abschnitt über die Mössbauereffektmessungen.

Während die Autoren /29/ über die Kristallfeldverhältnisse am Ni^{2+} in $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nur Vermutungen äußern konnten, sind 2 Jahre später die Absorptionsbanden genauer bestimmt und identifiziert /50/ und weitere 8 Jahre danach von R. Chatterjee /51/ mit Hilfe von Kristallfeldrechnungen interpretiert worden. Chatterjee hat die Energieniveaus des ^3F -Multipletts des freien Ions unter der kombinierten Wirkung eines orthorombischen Kristallfelds und Spin-Bahn-Kopplung theoretisch berechnet und die Entwicklungskoeffizienten des Kristallfeldpotentials aus den experimentellen Daten bestimmt. Seine Zahlenwerte, umgerechnet auf die hier benutzte Konvention, sind wie folgt:

Tab. IV.3: Entwicklungskoeffizienten des Kristallfeldpotentials am Ort des Ni^{2+} -Ions in $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. (nach /51/)

$r^2 b_{22}^c$	$r^2 b_{20}^c$	$r^4 b_{42}^c$	$r^4 b_{40}^c$	$r^4 b_{44}^c$
1919	-16640	-555	20599	18495

alle Angaben in cm^{-1} .

- 1) Raumgruppensymmetrie von $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: $\text{P2}_1/\text{c}$
- 2) Ähnliches gilt auf Grund der spektroskopischen Daten auch für das Fe^{2+} -Ion in $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, da nur ein E_g -Dublett aufgelöst wurde.

Das Verhältnis rhombisch zu axial der quadratischen Glieder ist: $|b_{22}^c/b_{20}| = 0.12$

Verglichen mit dem Wert abgeschätzt am Co^{2+} ist das eine um die Hälfte kleinere Zahl, was eine geringere rhombische Störung des Kristallfelds am Ni^{2+} - Ion (bezogen auf den axialen Anteil) bedeuten würde.

Die wesentlichen Aussagen über die lokalen Kristallfelder am Ort der Metallionen in den Heptahydratsulfaten, soweit sie aus EPR-Messungen und Elektronenanregungsspektren resultieren, lassen sich wie folgt darstellen:

1) Die Symmetrie des Kristallfeldes für Metallionen der Epso-mit-Reihe ist in 1. Näherung rhombisch (Punktgruppe D_{2h}), mit den Symmetrieachsen in Richtung der Bindungslängen $\text{Me}^{2+} - \text{H}_2\text{O}$ des Ligandenpolyeders $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6$. Für die entsprechenden Metallionen der Melantherit-Reihe liegen zwar keine analogen Messungen an richtungsabhängigen Größen vor, jedoch dürfte diese Aussage wegen der weitgehenden strukturellen Ähnlichkeit auch dort Gültigkeit haben.

2) In Ergänzung zur Aussage 1) ergibt sich für die im Detail nicht bekannte Größenordnung der Wechselwirkung zwischen Metallion und Umgebung, daß sie hauptsächlich bestimmt ist durch die unmittelbaren Liganden der Metallionen, die Hydrathülle also. Einflüsse des Gitters kommen erst in 2. Näherung zur Geltung.

3) Die beiden strukturell verschiedenen Metallionen-Plätze in den monoklinen Gittern scheinen energetisch gleichwertig zu sein.

4) Es gibt, allerdings schwache, Anzeichen dafür, daß in isotypen Gittern die lokalen Strukturverhältnisse sehr ähnlich sind, während sich die homöotypen Gitter wenigstens in den rhombischen Termen des Kristallfelds unterscheiden. Dabei scheint das Komplexmolekül im monoklinen Gitter stärker verzerrt zu sein als im rhombischen.

IV.3 Mössbauereffektmessungen

Die Ergebnisse der an den Heptahydratsulfaten bereits durchgeführten lokalen Spektroskopieuntersuchungen lassen, wie deutlich wurde, eine systematische Diskussion der in Kapitel III. formulierten kristallchemischen Fragestellungen nicht zu. Es besteht daher nach wie vor die Notwendigkeit, durch vergleichende Untersuchungen an verschiedenen Systemen der beiden Reihen zu eindeutigen Aussagen über die lokalen strukturellen Verhältnisse sowohl in den reinen Substanzen als auch in den durch Fremdionenzusatz veränderten Gastgittern zu gelangen. Abgesehen von der Möglichkeit, das im Prinzip geeignete EPR-Verfahren an ausgewählten Meßsonden, wie z.B. dem verhältnismäßig einfachen¹⁾ Cu^{2+} - Ion, unter dem Gesichtspunkt der in dieser Arbeit behandelten Probleme etwas gründlicher einzusetzen, gibt die Existenz einer das Fe^{2+} - Ion enthaltenden Verbindung unter den Heptahydraten Anlaß, auf die in mancher Hinsicht bequemere und experimentell breiter einsetzbare Mössbauerspektroskopie zurückzugreifen.

Die Messung lokaler Störungen erfolgt beim Mössbauereffekt am Kernort, wobei entsprechende Veränderungen sowohl über die Elektronenhülle als auch direkt wahrgenommen werden. Beobachtet wird der Strahlungsübergang zwischen dem Grund- ($J=1/2$) und 1.angeregtem Zustand ($J=3/2$) des Kerns vom Eisenisotop Fe^{57} , das zu etwa 2% im natürlichen Eisen vorliegt.

3.1 Meßgrößen

Die Wechselwirkung zwischen einem am Kernort wirksamen elektrostatischen Potential und der Ladungsverteilung des Kerns führt einmal wegen des Quadrupolmoments des $J=3/2$ Zustands zu einer Aufspaltung dieses Niveaus in 2 Kramersdoublets (Quadrupolaufspaltung), zum andern zu einer Verschiebung des Niveauschwerpunkts sowohl des angeregten als auch des Grundzustands (Isomerieverschiebung).

1) wegen der elektronischen Eigenschaften

Beide Größen sind experimentell zugänglich aus den Dopplerverschiebungen der Resonanzlinien im Geschwindigkeitsspektrum.

3.1.1 Die Quadrupolaufspaltung

Der für die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q verantwortliche Hamiltonoperator H_Q ist gegeben durch /52/ :

$$\text{IV.5} \quad H_Q = \frac{eQ}{6J(2J-1)} \sum_{p,q} V_{p,q} \left[3J_p J_q - \delta_{pq} J(J+1) \right]$$

$p, q = x, y, z$

$Q =$ Quadrupolmoment des angeregten Kernzustands

$J =$ Kernspin ($J = 3/2$ für den 1. angeregten Fe^{57} - Zustand)

$e =$ Elementarladung

V_{pq} ist der Tensor des elektrischen Feldgradienten (EFG) am Kernort, der durch die Ladungsdichte $Q(r)$ der Umgebung bestimmt ist:

$$\text{IV.6} \quad V_{pq} = \int \frac{Q(r)(3r_p r_q - \delta_{pq} r^2)}{r^5} d\tau$$

die Integration erfolgt über den gesamten Raum.

Im allgemeinen wird bei der Berechnung von V_{pq} unterschieden zwischen zwei Anteilen V_{pq}^{val} und V_{pq}^{lig} /53/, wobei:

V_{pq}^{val} von der asymmetrischen Ladungsverteilung von Hüllenelektronen außerhalb abgeschlossener Schalen herrührt, und V_{pq}^{lig} den EFG der Liganden allein bezeichnet.

Der von den Rumpfelektronen¹⁾ durch Polarisation der außerhalb liegenden Ladungen verursachte EFG wird durch entsprechende Proportionalitätsfaktoren berücksichtigt /54/, /55/:

$$\text{IV.7} \quad V_{pq} = (1-R) V_{pq}^{\text{val}} + (1-\gamma_\infty) V_{pq}^{\text{lig}}$$

Der Gitterbeitrag $(1-\gamma_\infty) V_{pq}^{\text{lig}}$ wird wegen seiner untergeord-

1) halb- oder völlig abgeschlossene Elektronenschalen

neten Größe häufig vernachlässigt /56/.

Beim Übergang auf das Hauptachsensystem des EFG-Tensors bleiben nur die drei Diagonalglieder übrig und die Aufspaltung ΔE_Q des $J=3/2$ - Niveaus vom Fe^{57} - Kern läßt sich dann schreiben:

$$IV.8 \quad \Delta E_Q = \frac{1}{2} eQ \sqrt{V_{zz}^2 + \frac{1}{3}(V_{xx} - V_{yy})^2}$$

Definiert man schließlich ein neues Hauptachsensystem (x', y', z') durch die Forderung

$$IV.9 \quad |V_{zz'}| > |V_{y'y'}| > |V_{x'x'}|$$

und führt die Größen η , q ein,

$$IV.10 \quad \eta = \frac{V_{xx'} - V_{yy'}}{V_{zz'}} \quad (\text{Asymmetrieparameter})$$

$$IV.11 \quad q = \frac{1}{e} V_{zz'}$$

so stellt sich Gleichung IV.8 in der üblichen Form dar:

$$IV.12 \quad \Delta E_Q = \left| \frac{1}{2} e^2 q Q \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \right|$$

Um die physikalische Bedeutung dieser Größe näher zu verstehen, wird zunächst angenommen, die Umgebung des Fe^{57} - Kerns besitze rhombische D_2 , D_{2h} - Symmetrie. Das hat zur Folge, daß V_{pq} in dem Koordinatensystem aus den drei Symmetrieachsen bereits diagonal ist, und einfach die Summe aus den Diagonalelementen von Valenz- und Gitteranteil darstellt:

$$IV.13 \quad \frac{V_{zz'}}{e} = (1-R) \frac{V_{zz'}^{val}}{e} + (1-\gamma_\infty) \frac{V_{zz'}^{lig}}{e}$$

$$= (1-R) q^{val} + (1-\gamma_\infty) q^{lig}$$

$$IV.14 \quad \eta = (1-R) \frac{(V_{xx'}^{val} - V_{yy'}^{val})}{V_{zz'}} + (1-\gamma_\infty) \frac{(V_{xx'}^{lig} - V_{yy'}^{lig})}{V_{zz'}}$$

$$= (1-R) \eta^{val} \frac{V_{zz'}^{val}}{V_{zz'}} + (1-\gamma_\infty) \eta^{lig} \frac{V_{zz'}^{lig}}{V_{zz'}}$$

Da die Komponenten des Gitter-EFG-Tensors etwa eine Größenordnung kleiner sind als die von V_{pq}^{val} und $\eta \leq 1$ gilt, läßt sich die Wurzel von IV.12 nach den Gitteranteilen entwickeln.

Speziell für $\eta^{\text{val}} < 1$ schreibt sich IV.12 dann in 1. Näherung als Summe aus den folgenden beiden Gliedern:

$$\text{IV.15 } \Delta E_Q = \left| \frac{1}{2} e^2 Q \sqrt{1 + \frac{(\eta^{\text{val}})^2}{3}} \left\{ q^{\text{val}}(1-R) + q^{\text{lig}}(1-\chi_0) \right\} \right|$$

Der erste Term ist nur durch die "Valenzelektronen" bestimmt und zeigt Temperaturabhängigkeit, der zweite dagegen rührt von den Liganden her und ist, bis auf temperaturabhängige Gitterparameter und die - vernachlässigbare - Temperaturabhängigkeit von η^{val} , konstant für eine bestimmte Anordnung.

Die weitere Diskussion von ΔE_Q läßt sich daher in zwei Schritten vollziehen:

1. Die Quadrupolaufspaltung der Valenzelektronen

$$\text{IV.16 } \Delta E_Q^{\text{val}} = \frac{1}{2} e^2 Q (1-R) q^{\text{val}} \sqrt{1 + \frac{(\eta^{\text{val}})^2}{3}}$$

Die Berechnung von q^{val} und η^{val} führt, wegen der Definition von V_{pq} , auf Integrale der Form IV.6, d.h. speziell, es sind Erwartungswerte des Operators $V_{pq}^{\text{val}} = -\frac{1}{e} \left(\frac{3r_p r_q}{r^5} - \delta_{pq} \frac{r^2}{r^5} \right)$ über die entsprechenden

Eigenzustände der Hüllenelektronen zu bilden. Infolge thermischer Besetzung angeregter Zustände sind - schnelle Relaxation der Niveaus vorausgesetzt - Ensemblemittelwerte über alle Hüllenzustände zu bilden.

Die Elektronenkonfiguration des freien Fe^{2+} - Ions lautet $[\text{Ar}] (3d)^6$. Im Grundzustand koppeln die Elektronen zu einem 5D - Multipllett (Hundsche Regel), das im schwachen Ligandenfeld, ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung, in der gleichen Weise aufspaltet wie das Bahn-Quintett eines einzelnen d-Elektrons außerhalb abgeschlossener Schalen (siehe Anhang I). Unter der rhombischen Symmetrie D_{2h} ist die Entartung vollständig aufgehoben, der Grundzustand ist jetzt ein Bahnsingulett (Abb.IV.1)

Bei Hinzunahme der Spin-Bahn-Wechselwirkung $H_{LS} = \lambda \cdot \underline{L} \cdot \underline{S}$ wird die 5-fache Spinentartung von jedem der einzelnen Bahnzustände ganz oder teilweise aufgehoben. Die Aufspaltungen sind von der Größenordnung $\approx 10^2 \text{ cm}^{-1}$, damit viel kleiner als die kubische Aufspaltung Δ_0 , aber unter Umständen vergleichbar mit den Aufspaltungen durch axiale und rhombische Kristallfeldanteile. Daneben führt die Spin-Bahn-Kopplung zu einer kleinen Mischung der reinen Bahnzustände¹⁾.

Bei der weiteren Diskussion struktureller Einflüsse auf die Quadrupolaufspaltung werden zunächst Spin-Bahn-Effekte vernachlässigt, die nichtkubischen Anteile des Kristallfelds als vergleichsweise dominierende Störung angesetzt²⁾. Das bedeutet erhebliche Vereinfachung bei der rechnerischen Durchführung - unter Verzicht auf Genauigkeit -, da in einer "sauberen" Störungsrechnung mit $\lambda \underline{L} \underline{S}$ eine insgesamt 25 X 25 - Matrix zu diagonalisieren wäre, ein numerisches Problem also.

Von den fünf Bahnzuständen des aufgespaltenen 5D - Multipletts sind nur die untersten drei für die thermische Mittelung von Bedeutung, wegen des großen energetischen Abstands ($\sim 10000 \text{ cm}^{-1}$) der beiden höhergelegenen.

Unter diesen Voraussetzungen ergeben sich für ein beliebiges Hauptachsensystem x, y, z die EFG-Komponenten V_{pp}^{val} , in Abhängigkeit der Energieeigenwerte und der Temperatur /57/ :

$$\begin{aligned}
 \text{IV.17} \quad V_{xx}^{\text{val}} &= \frac{k}{Z} q \left(2 e^{-\beta E_{yz}} - e^{-\beta E_{xz}} - e^{-\beta E_{xy}} \right) \\
 V_{yy}^{\text{val}} &= \frac{k}{Z} q \left(-e^{-\beta E_{yz}} + 2e^{-\beta E_{xz}} - e^{-\beta E_{xy}} \right) \\
 V_{zz}^{\text{val}} &= \frac{k}{Z} q \left(-e^{-\beta E_{yz}} + e^{-\beta E_{xz}} + 2e^{-\beta E_{xy}} \right) \\
 k_q &= \frac{2}{7} e \langle r^{-3} \rangle (1-R) \\
 Z &= e^{-\beta E_{yz}} + e^{-\beta E_{xz}} + e^{-\beta E_{xy}} \\
 \beta &= \frac{1}{kT}
 \end{aligned}$$

1) in der Größenordnung Δ (Δ Aufspaltung gegenüber dem Grundzustand)

2) Bei der Auswertung des experimentellen Materials wird die Spin-Bahn-Wechselwirkung aber berücksichtigt.

$\langle r^{-3} \rangle$ ist der Erwartungswert des Operators V_{pp} über den Radialanteil der Wellenfunktionen des 3d-Elektrons.

Die Transformation des Systems x, y, z nach x', y', z' gemäß der Forderung IV.9 ist also festgelegt durch die Reihenfolge der Eigenzustände in x, y, z und die Energieaufspaltungen.

Einsetzen der Gleichungen IV.17 in IV.12¹⁾ liefert eine von der Reihenfolge der Basiszustände (anders als V_{pq}) unabhängige Quadrupolaufspaltung $\Delta E_Q^{\text{val}}/58$, die Eigenschaften der Elektronenhülle über drei Parameter enthält²⁾:

$\langle r^{-3} \rangle$, Δ_1 , Δ_2 , wobei Δ_1 und Δ_2 die Energieabstände des Grundzustands von den ersten beiden angeregten Bahnzuständen beschreiben.

Für ΔE_Q^{val} ergibt sich schließlich folgender Ausdruck /59/:

$$\text{IV.18} \quad \Delta E_Q^{\text{val}} = \text{sign } V_{z'z'}^{\text{val}} \frac{1}{2} e^2 Q (1-R) \frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle F(\Delta_1, \Delta_2, T)$$

$$\text{IV.19} \quad F = \frac{\sqrt{1 + e^{-2\beta\Delta_1} + e^{-2\beta\Delta_2} - e^{-\beta\Delta_1} - e^{-\beta\Delta_2} - e^{-(\Delta_1 + \Delta_2)\beta}}}{1 + e^{-\beta\Delta_1} + e^{-\beta\Delta_2}}$$

Die Energiedifferenzen Δ_1 und Δ_2 sind, wie aus den Angaben über die Energieeigenwerte der 3d-Elektronen in Anhang I abzulesen ist, proportional zu den Potentialtermen des Kristallfelds b_{20} und b_{22}^C , d.h. stark abhängig von der Symmetrie der Ligandenanordnung. Mit wachsenden b_{20} , bzw. b_{22}^C (fallender Temperatur) wächst auch F , dessen Maximalwert $F = 1$ bei $T = 0$ erreicht ist. Umgekehrt geht F gegen Null für hohe Temperaturen sowie bei Verschwinden der nichtkubischen Kristallfeldterme, d.h. bei kubischer Symmetrie der Umgebung.

1) die wegen IV.12 und IV.15 auch für den Valenzanteil alleine gilt

2) in der reinen Kristallfeldnäherung

2. Der Beitrag des Gitters zur Quadrupolaufspaltung

$$\text{IV.20} \quad \Delta E_{\text{C}}^{\text{lig}} = \frac{1}{2} e^2 Q (1 - \gamma_{\infty}) q^{\text{lig}} \sqrt{1 + \frac{(\eta^{\text{val}})^2}{3}}$$

Hier wird die Größe $q^{\text{lig}} = \frac{V_{\text{zz}}^{\text{lig}}}{e}$ benötigt, die im Prinzip ebenfalls nach Gleichung IV.6 ^e berechnet werden kann, wobei über die Ladungsverteilung der Liganden zu integrieren ist. Üblicherweise werden stattdessen diskrete Punktladungen angenommen und nur die nächsten Nachbarn berücksichtigt. Dann ist IV.6 durch eine Summation über die Koordinaten der Liganden zu ersetzen /56/:

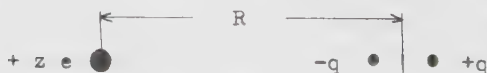
$$\text{IV.21} \quad V_{\text{zz}}^{\text{lig}} = \sum_l q_i \left(\frac{3 z_i^2}{r_i^5} - \frac{r_i^2}{r_i^5} \right)$$

q_i = Ladung des i - ten Liganden

Für eine Anordnung von Dipolen mit Dipolmoment p folgt:

$$\text{IV.22} \quad V_{\text{zz}}^{\text{lig}} = -3 p \sum_l \left(\frac{3 z_i^2}{R_i^6} - \frac{R_i^2}{R_i^6} \right)$$

wobei die Koordinaten sich jetzt auf die Mittelpunkte der Dipolverbindungsachse beziehen:



Für ein sechsfach mit solchen gleichartigen Dipolen koordiniertes Zentralion in rhombischer Anordnung folgt:

$$\text{IV.23} \quad V_{\text{zz}}^{\text{lig}} = -3p \left[2 \left(\frac{1}{R_1^4} + \frac{1}{R_2^4} \right) - \sum_{i=3}^6 \frac{1}{R_i^4} \right]$$

bzw. unter Verwendung der Entwicklungskoeffizienten des Kristallfeldpotentials (Anhang I und II):

$$\text{IV.24} \quad V_{\text{zz}}^{\text{lig}} e = q e^2 = -2 \sqrt{\frac{5}{4\pi}} b'_{20}$$

$$\text{IV.25} \quad q^{\text{lig}} = -\frac{1}{e^2} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \cdot b'_{20}$$

Damit ist schließlich:

$$\text{IV.26} \quad \Delta E_Q^{\text{lig}} = -\frac{1}{2} (1-\chi_\infty) Q \sqrt{\frac{5}{\pi}} \cdot b'_{20} \sqrt{1 + \frac{(\eta^{\text{val}})^2}{3}}$$

Größe und Vorzeichen von b'_{20} und damit von ΔE_Q^{lig} sind, ebenso wie das Vorzeichen von ΔE_Q^{val} , abhängig von der speziellen Lage des Hauptachsensystems x', y', z' . Gemessen wird der Absolutbetrag $|\Delta E_Q|$ der Summe aus beiden Anteilen - weil die Energiedifferenz der beiden aufgespaltenen $I = 3/2$ Kernniveaus unabhängig ist von der Reihenfolge der entsprechenden Eigenzustände des Kerns.¹⁾ Erst aus Intensitätsbetrachtungen an Einkristallspektren oder bei Verwendung äußerer Magnetfelder lassen sich über die Reihenfolge der Kernzustände und damit über das Vorzeichen von $q = \frac{V_{zz'}}{2}$ experimentelle Aussagen machen. Allerdings gibt es eine Möglichkeit, auf halbempirischem Weg zu einer Prognose zu gelangen: Die Temperaturabhängigkeit von ΔE_Q ist praktisch bestimmt durch den Formfaktor $F(\Delta_1, \Delta_2, T)$ in ΔE_Q^{val} , da ΔE_Q^{lig} nur als - im wesentlichen - konstantes Glied auftritt. Aus dem Temperaturverlauf von ΔE_Q lassen sich daher die Hüllenaufspaltungen Δ_1, Δ_2 ermitteln. Wenn die Reihenfolge der drei (T_{2g}) Hüllenzustände, d.h. der entsprechenden Basisvektoren, für ein zunächst beliebiges Koordinatensystem x, y, z , z.B. aus Kristallfeldrechnungen mit Hilfe eines Punktladungsmodells, bekannt ist, läßt sich mit den Gleichungen IV.17 und der Bedingung IV.9 das Hauptachsensystem x', y', z' sowie das Vorzeichen von $V_{zz'}^{\text{val}}$ bestimmen. Wegen des dominierenden Anteils von $V_{zz'}^{\text{val}}$ an der GröÙe q ist damit auch deren Vorzeichen festgelegt. Weiterhin bedeutet die Kenntnis von x', y', z' die relative Orientierung dieses Systems zu einem raumfesten Kristallsystem, d.h. die Kristallfeldkomponente b'_{20} und damit ΔE_Q^{lig} ist ebenfalls kalkulierbar (zumindest im Vorzeichen).

1) und das zugehörige Mössbauerspektrum symmetrisch zur Isomerieverschiebung ist.

3.1.2 Die Isomerieverschiebung

Bei der Berechnung der Quadrupolaufspaltung war implizit ausgegangen worden von der Laplace - Gleichung:

$$\text{IV.27} \quad (\Delta \Phi)_0 = 0 = \sum_i V_{ii}$$

Φ = elektrostatisches Potential der Umgebung am Kernort

Die Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen Kern und nichtverschwindender Ladungsdichte der Umgebung am Kernort führt zu einer Schwerpunktsverschiebung der Kernniveaus /60/:

$$\text{IV.28} \quad \Delta E = \frac{2\pi e |\psi(0)|^2}{3} \int Q r^2 d\tau$$

$-4\pi e |\psi(0)|^2$ = Ladungsdichte der Hüllenelektronen am Kernort

Q = Ladungsdichte des Kerns

Integriert wird über das Volumen des Kerns.

Für den Strahlungsübergang zwischen den beiden Kernniveaus ergibt sich dann die relative Frequenzänderung:

$$\text{IV.29} \quad \hbar \Delta \omega = \frac{2\pi z e^2}{3} |\psi(0)|^2 (\langle r^2 \rangle_a - \langle r^2 \rangle_g)$$

wobei die Definition benutzt wurde:

$$\text{IV.30} \quad \int Q r^2 d\tau = z e \langle r^2 \rangle$$

z = Kernladungszahl

a, g = angeregt, grund - Zustand

Verantwortlich für die Elektronendichte am Kernort sind die s - Elektronen der Hülle, da die Zustandsfunktionen mit $l \neq 0$ für $r \approx 0$ wie r^1 verschwinden. Bei Resonanzexperimenten befinden sich die Mössbaueratome von Quelle und Absorber im allgemeinen in chemisch unterschiedlicher Umgebung, was bedeutet, daß zumindest die äußeren s - Elektronen durch die Bindung unterschiedlich beeinflusst werden. Ist weiterhin $\langle r^2 \rangle_a \neq \langle r^2 \rangle_g$,

so wird der Schwerpunkt des zu erwartenden Geschwindigkeitspektrums verschoben um den Betrag¹⁾:

$$\text{IV.31} \quad \delta = \frac{2\pi z e^2}{3} (\langle r_a^2 \rangle - \langle r_g^2 \rangle) (|\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_Q^2)$$

Verwendet man für eine Serie von Messungen die gleiche Quelle, läßt sich IV.31 zu Vergleichszwecken auch einfacher schreiben /61/:

$$\text{IV.32} \quad \delta = a |\psi(0)|_A^2 + \text{const.}$$

Das heißt, die Isomerieverschiebung δ ist dann eine lineare Funktion der s - Elektronendichte des Absorbers und ein Maß für die chemische Bindung des Absorberatoms²⁾.

3.1.3 Anisotropie der Linienintensitäten bei Einkristallmessungen

Neben der Quadrupolaufspaltung und der Isomerieverschiebung besteht noch die Möglichkeit, aus Intensitätsmessungen an orientierten Einkristallen Information über die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Kern und Umgebung zu bekommen. Wie Zory /62/ gezeigt hat, gilt nämlich für das Verhältnis der Linienintensitäten eines Quadrupoldoublets in der Näherung für dünne Absorber und bei unpolarisierter Quelle:

$$\text{IV.33} \quad \frac{I_+}{I_-} = \frac{\sum_i \left\{ 4 \cdot \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} + (3 \cos^2 \theta_i - 1 + \eta \sin^2 \theta_i \cos 2\phi_i) \right\}}{\sum_i \left\{ 4 \cdot \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} - (3 \cos^2 \theta_i - 1 + \eta \sin^2 \theta_i \cos 2\phi_i) \right\}}$$

Die Summenbildung geht über alle äquivalenten Absorberplätze in der Einheitszelle³⁾. θ_i und ϕ_i sind die Polarwinkel der

1) bei bewegter Quelle

2) Der "elektrostatischen" Isomerieverschiebung ist ein weiterer, temperaturabhängiger Beitrag hinzuzufügen - die durch den quadratischen Dopplereffekt bewirkte Frequenzverschiebung. Sie ist bestimmt durch dynamische Eigenschaften der Kristallgitter von Quelle und Absorber, zeigt aber erst in 2. Näherung unterschiedliche Verhältnisse an.

einfallenden γ -Strahlung relativ zu den EFG - Hauptachsen der einzelnen Plätze. η ist der Asymmetrieparameter definiert durch Gleichung IV.10 mit der Konvention IV.9 für die Orientierung des EFG-Hauptachsensystems.

Die Frage, welches experimentelle Intensitätsverhältnis zu bilden ist - $I(v>0)/I(v<0)$ oder umgekehrt (v = Quellengeschwindigkeit) - wird beantwortet durch den Hinweis auf das Vorzeichen des Feldgradienten V_{zz} :

Gilt $V_{zz'} > 0$ so ist $I_+/I_- = I(v>0)/I(v<0)$

bzw. $V_{zz'} < 0$ dann $I_+/I_- = I(v<0)/I(v>0)$

Da das Vorzeichen im allgemeinen unbekannt ist, geht es als Parameter bei der Auswertung der experimentellen Daten mit ein⁴⁾.

Mit Hilfe der Formel IV.33 ist es nun prinzipiell möglich, neben dem Vorzeichen von $V_{zz'}$, auch η sowie die Lage der EFG - Hauptachsen im Kristall zu bestimmen:

Sind ϑ, φ die Polarwinkel der Beobachtungsrichtung relativ zum orthonormalen Kristallsystem $\underline{a}, \underline{b}, \underline{c}$ (Betrag=1) und bezeichnen $\underline{x}_i, \underline{y}_i, \underline{z}_i$ Einheitsvektoren in Richtung der EFG - Hauptachsen, so gilt:

$$\begin{aligned} \text{IV.34} \quad \cos^2 \vartheta_i &= [\sin \vartheta \cos \varphi (\underline{a} \cdot \underline{z}_i) + \sin \vartheta \sin \varphi (\underline{c} \cdot \underline{z}_i) + \cos \vartheta (\underline{b} \cdot \underline{z}_i)]^2 \\ \sin^2 \vartheta_i \cos^2 \varphi_i &= [\sin \vartheta \cos \varphi (\underline{a} \cdot \underline{x}_i) + \sin \vartheta \sin \varphi (\underline{c} \cdot \underline{x}_i) + \cos \vartheta (\underline{b} \cdot \underline{x}_i)]^2 \\ &\quad - [\sin \vartheta \cos \varphi (\underline{a} \cdot \underline{y}_i) + \sin \vartheta \sin \varphi (\underline{c} \cdot \underline{y}_i) + \cos \vartheta (\underline{b} \cdot \underline{y}_i)]^2 \end{aligned}$$

Da die einzelnen äquivalenten Plätze durch Symmetrieeoperationen (Raumgruppenelemente) auseinander hervorgehen, reduziert sich das Problem auf die Festlegung einer Basis $\underline{x}_i, \underline{y}_i, \underline{z}_i$ im Kristallsystem, was, wegen der Orthonormalität dieser Vektoren,

3) Zur weiteren Vereinfachung wurde der Debye-Waller-Faktor als isotrop angenommen

4) Wegen der geometrischen Äquivalenz der einzelnen Plätze in der Elementarzelle gibt es nur ein Vorzeichen

auf die Bestimmung dreier unabhängiger Größen führt. Mit η und $\text{sign } V_{zz}$ sind also 5 Parameter durch Auswertung zu ermitteln. Die rechnerische Durchführung ist im allgemeinen kompliziert und nicht eindeutig. Liegen bereits Informationen über das Kristallfeld vor, z.B. die Symmetrie oder $\text{sign } V_{zz}$, oder bestehen zumindest plausible Annahmen, so lassen sich die Gleichungen erheblich vereinfachen.

3.2 Einschub: Berechnung des Energieniveauschemas von Fe^{2+} in $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in Ligandenfeldnäherung, unter Verwendung eines Punktdipolmodells

Im folgenden soll versucht werden, mit den am $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ aus Röntgenanalysen ermittelten Feinstrukturdaten /6/, /10/, unter Verwendung einer einfachen Modellvorstellung, ein grobes Energieniveauschema für das Fe^{2+} - Ion in diesen Verbindungen zu konstruieren. Zielsetzung ist es, die auf Grund der unterschiedlichen Koordinationsverhältnisse um das Metallion bewirkten Veränderungen im Niveauschema herauszufinden und als Diskussionsgrundlage für die experimentellen Ergebnisse der nächsten Abschnitte bereitzustellen. Zur Vereinfachung der Berechnung werden eine Reihe von Näherungen vorgenommen:

1) Weglassen der Spin-Bahn-Wechselwirkung.

Das hat zur Folge, daß die absolute Lage der Orbitalniveaus mit Sicherheit falsch wird, relative Änderungen aber, zumindest in ihrer Tendenz, richtig erscheinen werden. Die Berechnung reduziert sich dann auf den Umgang mit den reinen Bahnfunktionen¹⁾.

2) Beschränkung des "Kristallfelds" auf die unmittelbare Nachbarschaft des Me^{2+} - Ions.

3) Zugrundelegung rhombischer Symmetrie für den $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6$ - Polyeder.

1) siehe auch die Bemerkungen auf Seite 52

Die Näherungen 2) und 3) ergeben sich aus den experimentellen Aussagen der Abschnitte IV.1,2 und haben zur Folge, daß einmal nur die Bindungsabstände $\text{Me-H}_2\text{O}$ benötigt werden und zum anderen die einfachen Ausdrücke für die Berechnung der Entwicklungskoeffizienten des Ligandenfeldpotentials von Anhang II zur Anwendung gelangen.

Auf einen "kleinen", grundsätzlichen Symmetrieunterschied zwischen den Hydratkomplexen in beiden homöotypen Verbindungen ist allerdings noch hinzuweisen: In $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (und den isotypen Verbindungen) gibt es als einziges, exaktes Punktsymmetrieelement die Inversion, in $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ und den anderen rhombischen Verbindungen dagegen fehlt sie. Bezogen auf die Wechselwirkung der 3d-Elektronen mit den Liganden ist dieser Unterschied ohne Bedeutung, da ohnehin, wegen der geraden Parität der 3d-Elektronen-Wellenfunktionen, nur Störmatrixelemente mit inversionssymmetrischen Entwicklungskoeffizienten auftreten. Potentialterme, die diese Symmetrie nicht besitzen, können allerdings, in Störungsrechnung 2.Ordnung, zu einer kleinen Beimischung angeregter p-Funktionen beitragen, da diese ungerade Parität besitzen /63/, /64/. Im Fe^{2+} -Ion liegt die entsprechend nächste, angeregte $3d^5 4p^1$ -Konfiguration ca. 100000 cm^{-1} über dem $3d^6$ -Grundzustand - verglichen mit den nicht-inversionssymmetrischen Potentialbeiträgen, die kleiner sind als 1000 cm^{-1} , mehr als hundertmal soviel. Unter diesen Voraussetzungen können, anders als etwa bei einem Tetraedermolekül, Inversionseffekte vernachlässigt werden.

Für die Berechnung der Energieniveaus des 5D -Zustands in D_2 , ν_{2h} -Symmetrie werden die folgenden Entwicklungsglieder der potentiellen Energie im Kristallfeld benötigt:

$$b_{00}^c, b_{22}^c, b_{20}^c, b_{42}^c, b_{40}^c, b_{44}^c \quad (\text{s. Anhang I})$$

Das der angenommenen Symmetrie zugrundeliegende Achsensystem ist durch die Anordnung der Liganden festgelegt, bis auf

90° - Drehung um die einzelnen Koordinatenachsen. Die Folge ist, daß die Koeffizienten b_{lm} und die Reihenfolge der Eigenzustände im Energieniveauschema, nicht aber die Energieeigenwerte selber, abhängig sind von der im genannten Sinne willkürlichen Wahl des Koordinatensystems. Bei der Wiedergabe der b_{lm} und der Niveaufolge ist daher die Kenntnis der relativen Orientierung des benutzten Koordinatensystems zu einem raumfesten System, z.B. den Kristallachsen, erforderlich.

In den vorliegenden Beispielen : $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}$, 2 Fe-Plätze, $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$, 1 Mg-Platz¹⁾, erfolgt die spezielle Festlegung der Achsenanordnung nur für einen Platz willkürlich; für die beiden anderen ergibt sich die Wahl sinnvoll²⁾ aus den in Kapitel II aufgezeigten geometrischen Beziehungen der verschiedenen Ligandenpolyeder zueinander.

Als Daten für die Berechnung der b_{lm} werden die $\text{Me}^{2+} - \text{H}_2\text{O}$ - Abstände aus den Röntgenmessungen benötigt:

Tab.IV.4: Festlegung von Koordinatensystemen für die einzelnen $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6$ - Rhomboeder

Achse $R_i (\text{\AA})$	z R_1	-z R_2	x R_3	-x R_5	y R_4	-y R_6
Fe(1)-	O(w1) 2.068	O(w1) 2.068	O(w2) 2.144	O(w2) 2.144	O(w3) 2.136	O(w3) 2.136
Fe(2)-	O(w6) 2.188	O(w6) 2.188	O(w4) 2.096	O(w4) 2.096	O(w5) 2.109	O(w5) 2.109
Mg -	O(w2) 2.099	O(w5) 2.092	O(w1) 2.054	O(w4) 2.046	O(w3) 2.045	O(w6) 2.055

Nach den Formeln von Anhang II ergeben sich damit in der Näherung des Punkt-Dipol-Modells für die Ladungsverteilung der

1) alle anderen sind äquivalent

2) um Vergleiche durchführen zu können

Liganden folgende Potentialterme:

Tab. IV.2: Potentialentwicklungsglieder für das Ligandenfeld am Ort der Metallionen in $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Ion	b_{00}	$b_{20} 10^5$	$b_{22}^c 10^4$	$b_{40} 10^3$	$b_{42}^c 10^5$	$b_{44}^c 10^3$
Mg^{2+}	1.321	-3.173	-0.001	4.804	0.007	4.368
Fe^{2+}	1.331	5.217	-4.606	5.345	3.388	3.997
Fe^{3+}	1.313	-5.630	8.178	4.619	-6.232	4.445

Um vergleichbare Zahlenwerte zu den Verhältnissen am Fe^{2+} -Ion in $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zu bekommen, wurden die tatsächlichen Koeffizienten b_{lm} für $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ multipliziert mit den Faktoren $(R_{\text{Fe}}/R_{\text{Mg}})^{1+2}$ wobei:

$$R_{\text{Fe}} = \frac{1}{12} \sum R_i(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 2.124$$

$$R_{\text{Mg}} = \frac{1}{6} \sum R_i(\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 2.065$$

Auf diese Weise werden Effekte berücksichtigt, die durch unterschiedliche Ionenradien zustandekommen.

Angegeben sind die b_{lm} in Einheiten von $(p \cdot e)/a_0^{1+2}$, mit p dem gesamten Dipolmoment des H_2O -Moleküls und dem Bohrschen Radius $a_0 = 5.292 \cdot 10^{-11} \text{ m}$

Zur Berechnung der Energieniveaus werden noch zwei Dinge benötigt:

- 1) Die Erwartungswerte der Radialanteile der Elektronen-Wellenfunktionen $\langle r^k \rangle = \int_{R_{3,2}} r^k R_{3,2} r^2 dr$
- 2) der gemeinsame Faktor $p \cdot e$

Aus Hartree-Fock-Näherungsrechnungen /65/ ergeben sich für das Fe^{2+} - Ion die Werte:

$$\langle r^2 \rangle = 1.393 a_0^2 ; \quad \langle r^4 \rangle = 4.496 a_0^4$$

$p \cdot e$ wird in der Regel als Parameter eingeführt, festgelegt durch die kubische Aufspaltung Δ_0 :

Diese ist beim Fe^{2+} - Ion der energetische Abstand der im oktaedrischen Feld separierten Bahnmultipletts ${}^5\text{E}_g({}^5\text{D})$ und ${}^5\text{T}_{2g}({}^5\text{D})$. Mit den Formeln für die Energieniveaus in Kristallfeldnäherung (Anhang I) folgt die Beziehung:

$$\text{IV.35 } \Delta_0 = \frac{5}{6} \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \left[b_{40} \langle r^4 \rangle + \frac{1}{7} \sqrt{35} \cdot b_{44} \langle r^4 \rangle \right]$$

Aus Elektronenanregungsspektren wurde der experimentelle Wert $\Delta_0 = 10000 \text{ cm}^{-1}$ gewonnen /29/. Damit erhält man schließlich:

Gitterplatz	$(\text{Fe,Mg})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe(1)}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe(2)}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
$p \cdot e \cdot 10^{11} (\text{cm})$	3.119	3.038	3.164

Andererseits ist p einfach die Summe aus dem statischen Dipolmoment p_0 und dem induzierten p_i . Ähnlich wie in Abschnitt III.2 läßt sich p_i berechnen aus den in Anhang III dargestellten Formeln, abgeleitet für einen oktaedrisch angeordneten Komplex. Benötigt wird dazu nur die Ladung des Ions ($2+$), $p_0 = 1.85 \cdot 10^{-18} \text{ esu cm}$ und die Polarisierbarkeit von H_2O , $\alpha = 1.48 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$, sowie der mittlere Abstand Ion - H_2O $R = 2.124 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. Setzt man diese Zahlenangaben ein, so erhält man schließlich Werte für p , die ungefähr um den Faktor 0.3 kleiner sind als die aus der Beziehung IV.35 ermittelten.

Die im Rahmen des Punktdipolmodells vorgenommene Beschreibung der energetischen Verhältnisse in der Elektronenhülle des Fe^{2+} - Ions führt also, zumindest was die absoluten Größen angeht, zu einem Widerspruch¹⁾, dessen mögliche Ursachen hier nur angedeutet werden sollen:

- 1) Die Beschränkung auf die unmittelbare Nachbarschaft des Ions.
- 2) Der Einfluß höherer Multipolmomente in der Ladungsverteilung der Liganden.
- 3) Kovalenzeffekte.

1) ein in der Ligandenfeldtheorie allgemein bekannter Makel

Insbesondere das letzte Argument führt aus dem methodischen Inhalt der Ligandenfeldtheorie heraus. Eine adäquate Beschreibung ist dann nur innerhalb einer Theorie möglich, die nicht mehr von den Elektronenzuständen des Ions spricht und die Liganden durch "ihr" elektrostatisches Feld abstrahiert, sondern das Komplexmolekül als physikalische Einheit betrachtet.

Mit Hilfe der über die Beziehung IV.35 geeichten Vorfaktoren $p \cdot e$, der Koeffizienten $b_{lm} \cdot r^l$ und der Formeln von Anhang I lautet das Energieniveauschema von Fe^{2+} für die verschiedenen Umgebungen, wobei nur die Aufspaltungen gegenüber dem jeweiligen Multiplettschwerpunkt $\frac{1}{7} \sqrt{\frac{1}{4\pi}} b_{00}$ angegeben sind:

Tab.IV.o: Energieniveauschema von Fe^{2+} in $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ und $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, berechnet aus Feinstrukturangaben mit Hilfe eines Punktdipol-Ligandenfeld-Modells.

Zustand ¹⁾	$Fe(1)SO_4 \cdot 7H_2O$	$Fe(2)SO_4 \cdot 7H_2O$	$(Fe,Mg)SO_4 \cdot 7H_2O$
A_g	+7731	+7946	+7071
A_g	+4271	+4056	+4929
B_{1g}	-5018	-2841	-3358
B_{2g}	-3571	-4437	-4321
B_{3g}	-3413	-4724	-4321

Parameter

Δ_2	1605	1883	963
Δ_1	1447	287	0

alle Energieangaben in cm^{-1} ;

Unter "Parameter" aufgeführt sind die Energieabstände Δ_1, Δ_2 der ersten beiden angeregten Zustände vom Grundzustand

1) Angegeben ist das gruppentheoretische Symbol für die entsprechende Darstellung in D_{2h}

Die mit dem Punktdipolmodell unter Verwendung röntgenspektroskopischer Daten berechneten Termschemata vom Fe^{2+} - Ion zeigen zweierlei:

1) Die strukturelle Verschiedenheit der beiden Fe^{2+} - Plätze in $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

So ist die Eigenfunktion zum Grundzustand von $\text{Fe}^{2+}(1)$ Basis der B_{1g} - Darstellung, d.h. in expliziter Koordinaten - schreibweise $\psi(B_{1g}) = d_{xy} \sim x \cdot y$ ¹⁾. Dem entspricht, daß der Ligandenpolyeder an diesem Platz näherungsweise ein längs der z - Achse gestauchter Oktaeder ist. Anders dagegen die Umgebung des $\text{Fe}^{2+}(2)$: hier ist der Oktaeder längs der z - Achse gestreckt, die 3d - Elektronen werden sich bevorzugt in der Nähe der z - Achse aufhalten²⁾. Die Grundzustandswellenfunktion ist daher entweder $d_{xz} \sim x \cdot z$ oder $d_{yz} \sim y \cdot z$, was auch aus dem Niveauschema hervorgeht, $\psi_{\text{Grund}} = \psi(B_{3g}) = d_{yz}$. Die "Bevorzugung" einer der beiden Wellenfunktionen geschieht wegen des rhombischen Anteils des Kristallfelds, welcher eine Aufspaltung der im axialen Fall entarteten Zustände zur Folge hat.

Bezüglich der Energieaufspaltung der drei T_{2g} - Zustände verhalten sich die beiden Fe^{2+} - Ionen invers:

$$\begin{array}{ll} \text{Fe}^{2+}(1) : & E(B_{1g}) < E(B_{2g}) < E(B_{3g}) \\ & \delta_{42} = 1447 \text{ cm}^{-1}, \quad \delta_{23} = 158 \text{ cm}^{-1} \\ \text{Fe}^{2+}(2) : & E(B_{3g}) < E(B_{2g}) < E(B_{1g}) \\ & \delta_{22} = 287 \text{ cm}^{-1}, \quad \delta_{27} = 1596 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

2) Die strukturelle Ähnlichkeit der Umgebungen von $\text{Fe}^{2+}(2)$ in $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und Mg^{2+} in $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Sie führt auf das qualitativ gleiche Niveauschema für Fe^{2+} an diesen Plätzen; jedoch scheinen in $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ die beiden

1) ohne Radialanteil

2) wegen der geringeren Abstoßung der Ladungen Elektron - Ligand

Wellenfunktionen d_{xz} und d_{yz} entartet - wegen der verschwindend kleinen rhombischen Anteile am Kristallfeldpotential. Auch ist die axiale Störung $b_{20} \cdot r^2$ hier kleiner als für $Fe^{2+}(2)$ und damit die Aufspaltung $\Delta_2(Mg) = 963 \sim \frac{1}{2} \Delta_2(Fe(2))$. Bezüglich der "kubischen" Anteile b_{40} , b_{44}^c sind - wie man aus der Tab. IV.5 herauslesen kann - die beiden Plätze gleichwertig, was aber bedeutet, daß das Kristallfeldpotential am Mg^{2+} in $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, verglichen mit den beiden Fe^{2+} -Plätzen in $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, höhere Symmetrie - im Sinne kleinerer axialer und rhombischer Störglieder - besitzt¹⁾.

3.3 Experimentelle Details

3.3.1 Präparation der Absorber-Mischkristalle

Da beabsichtigt war, eine möglichst vollständige Serie verschiedener $(Fe, Me)SO_4 \cdot 7H_2O$ - Mischkristalle zu untersuchen, wurden alle binären Systeme, für die Löslichkeitsdiagramme vorlagen²⁾, in variabler Zusammensetzung als Absorbersubstanzen hergestellt. Es ergaben sich insgesamt vier Mischkristallreihen $Fe_x Me_{1-x} SO_4 \cdot 7H_2O$: $Me = Mg, Ni, Zn, Co$. Die Fe^{2+} -Konzentration variierte im Bereich $0.01 \leq x \leq 1.0$.

Die einzelnen Mischkristalle wurden hauptsächlich nach dem in /17/ beschriebenen Verfahren der isothermen Erniedrigung der Übersättigung gewonnen: Die beiden festen Reinphasen $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ und $MeSO_4 \cdot 7H_2O$ werden bei ca. 300 K in destilliertem, mit H_2SO_4 angesäuertem³⁾ Wasser aufgelöst, wobei ein Teil der Substanz als Bodenkörper in der übersättigten Lösung bleiben muß. Durch Erhitzen der Lösung (um weniger als 30 K) wird auch der Bodenkörper vollständig gelöst. Danach erfolgt rasches Abkühlen der Lösung unter ununterbrochenem Rühren auf

1) so, wie es beim qualitativen Vergleich des strukturellen Aufbaus der Ligandenpolyeder in Kapitel I vermutet wurde

2) /5/, /17/

3) um den Oxidationsvorgang $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ zu verhindern

die ursprüngliche Temperatur. Die jetzt stark übersättigte Lösung kristallisiert spontan nach einigen Minuten. Um einen Gleichgewichtszustand des Systems zu erreichen, muß noch etwa einen halben-ganzen Tag bei konstanter Temperatur weitergerührt werden. Durch Absaugen der Restlösung mit Hilfe einer Filternutsche läßt sich die kristallisierte Substanz von der Flüssigkeit trennen.

Die Konzentration der Metallionen in dem erhaltenen Präparat wurde mittels Maßanalyse bestimmt: Einmal durch Komplextometrie mit Titriplex III und Metallindikatoren, und zum andern durch Titration mit KMnO_4 . Während das erste Verfahren die Konzentrationsbestimmung beider in der Substanz vorhandenen Metallionen gestattet, funktioniert das zweite Verfahren nur am Fe^{2+} . Die Konzentration des anderen Partners wird dann über die Fe^{2+} -Konzentration, die Menge der titrierten Substanz und die beteiligten Molekulargewichte errechnet.¹⁾

Um sicherzugehen, daß die gewonnenen Substanzen tatsächlich die gewünschten Verbindungen darstellten, wurden stichprobenartig Debye-Scherrer-Aufnahmen durchgeführt und die gemessenen Reflexe mit Angaben aus der ASTM - Kartei für die Reinverbindungen verglichen.

Eine etwas kompliziertere Präparation war notwendig für kleine Fe^{2+} -Konzentrationen - $x \sim 0.01$ -, da aus meßtechnischen Gründen mit dem Isotop ^{57}Fe angereicherte Absorber erwünscht waren. Hierzu wurde zunächst mit ~ 93 Atomprozent ^{57}Fe angereichertes, metallisches Eisen durch Reaktion mit verdünnter Schwefelsäure unter Zufuhr von Wärme in zweiwertiges Fe^{2+} überführt. Die erhaltene stark saure $\text{Fe}^{2+} - \text{SO}_4$ -Lösung wurde dann einer mit der entsprechenden Gastsubstanz nahezu gesättigten Lösung zugegeben und Kristallisation durch langsames Verdunsten herbeigeführt. Um das Verfahren zu standardisieren und die Verluste des teuren ^{57}Fe möglichst gering zu halten, gingen quantitative Blindversuche mit "gewöhnlichem" Fe - Metall voraus.

1) Es zeigte sich, daß die Maßanalyse mit KMnO_4 der komplexometrischen Methode in der Genauigkeit gleichwertig, aber leichter durchführbar war.

3.3.2 Meßapparatur, Analyse der Rohdaten

Für die Durchführung der Messungen stand zur Verfügung eine Kompaktanlage der Firma Frieske und Höpfner (Erlangen), Type FHT 800A. Der Antrieb der Quelle¹⁾ erfolgte mit dreiecksförmiger Geschwindigkeitsverteilung in einem Bereich von ± 5 mm/s. Die Kapazität des Vielkanalanalysators betrug 400 Kanäle. Um bei verschiedenen Temperaturen messen zu können, wurden die Absorber zum Teil in einen einfachen N₂- Bad - Kryostaten mit regelbarer Heizung eingebaut. Der Regelbereich umfaßte ein Temperaturintervall von $\sim 90 - 270$ K. Die Auswertung der zunächst auf Lochstreifen gespeicherten Meßdaten vollzog sich mittels standardisierter Computerprogramme. Dabei wurden die experimentellen 400 - Kanal - Spektren normiert und mit Lorentzkurven variabler Lage, Linienbreite und Höhe approximiert:

$$\text{IV.36} \quad \sum_i \left| \frac{Y_i - Y(v_i)}{\delta Y_i} \right|^2 = \text{Min.}$$

$$Y_i = \frac{Z(\infty) - Z(v_i)}{Z(\infty)}$$

$$Y(v_i) = \sum_{k=1}^N \frac{h_k (\Gamma_k/2)^2}{(v_i - v_{k0})^2 + (\Gamma_k/2)^2}$$

$Z(v)$ = Zählrate bei der Dopplergeschwindigkeit v

N = Anzahl der Resonanzlinien

δY_i = statistischer Fehler der normierten Zählrate Y_i

Die Spektren bestanden, sofern nicht Zerfallsprodukte infolge Dehydratisierung entstanden waren, durchweg aus nur zwei Absorptionspeaks der Linienlage v_{10} und v_{20} . Bei kleinen Fe²⁺-Konzentrationen und nicht angereicherter Substanz machten sich gelegentlich wegen des geringen Effekts Fe³⁺-Verunreinigungen im Absorberschälchen bemerkbar und mußten bei der Fitprozedur berücksichtigt werden.

1) ⁵⁷Co, eindiffundiert in eine Cu - Matrix, Aktivität ~ 20 mCi

Generell bestand das Problem, bei Messungen an Mischkristallen kleiner Fe^{2+} - Konzentration brauchbare experimentelle Spektren zu gewinnen. Zum einen konnte die Substanzmenge wegen der elektronischen Absorption der 14.4 keV - Gammaquanten an den "schweren" Metallionen Ni, Zn, Co nur begrenzt erhöht werden, zum anderen waren Meßzeiten länger als 24 h bei den Messungen in der Nähe der Raumtemperatur wegen Dehydratisierung der Heptahydrate und der damit verbundenen Verfälschung der Spektren nicht möglich. Zur Sicherheit wurden Gewichtsbestimmungen der Absorbereinwaagen vor und nach Ablauf der Messungen vorgenommen, um eventuelle Verluste durch Wasserabgabe feststellen zu können. Bei fortgeschrittener Dehydratisierung zeigten sich zudem deutlich zusätzliche Quadrupoldubletts in den Mössbauerspektren, von den einzelnen Hydratphasen herrührend.

Aus den numerischen Fitdaten ergaben sich die gewünschten physikalischen Größen: Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung aus den Linienlagen, die Halbwertsbreiten der Strahlungsübergänge direkt und die Intensitäten aus Halbwertsbreite und Höhe (Effekt) der Lorentzlinien. Zur exakten Eichung der Geschwindigkeitsskala wurden Vergleichsmessungen an einem Standardpräparat¹⁾ mit bekannten Werten für ΔE_Q und δ durchgeführt.

Da sowohl die Intensitäten als auch die Linienbreiten abhängig sind von der "Dicke" des Absorbers, mußten Korrekturen an den experimentellen Werten, um vergleichbare Resultate zu erzielen, vorgenommen werden. Für die Intensitäten, die nur im Zusammenhang mit der Bestimmung des temperaturabhängigen Debye-Waller-Faktors des Absorbers benötigt wurden, ist das Korrekturverfahren in Kapitel V erläutert. Bei den Linienbreiten kam die folgende halbempirische Methode zur Anwendung: Gewünscht ist Γ für den "unendlich" dünnen Absorber. Sind so-

1) $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

wohl die Linien der Quelle als auch des Absorbers lorentzförmig, so besitzt auch die experimentelle Absorptionslinie Lorentzform, allerdings mit der Halbwertsbreite $\Gamma = \Gamma_Q + \Gamma_A$. Bei endlicher Dicke des Absorbers ergeben sich nur mehr näherungsweise Lorentzlinien und die experimentellen Linienbreiten werden eine Funktion der effektiven Dicke t_A des Absorbers:

$$\text{IV.37} \quad \Gamma_{\text{exp}} = \Gamma_Q + \Gamma_A + \Gamma(t_A)$$

$$t_A = \sigma_0 \frac{\Gamma_Q}{2\Gamma_A} f_A n \quad (\text{für 2 Linien gleicher Intensität})^1)$$

σ_0 = maximaler Resonanzabsorptionsquerschnitt
 Γ_C = natürliche Linienbreite
 f_A = Debye-Waller-Faktor des Absorbermaterials
 n = Anzahl resonanter Kerne / Fläche

Für $t_A \leq 4$ ist der folgende empirische Zusammenhang gefunden:

$$\text{IV.38} \quad \Gamma(t_A) = 0.27 \Gamma_Q t_A \quad /66/$$

Damit läßt sich dann, bei Kenntnis von $t_A^{(2)}$, die experimentelle Linienbreite extrapolieren auf $t_A \rightarrow 0$:

$$\text{IV.39} \quad \Gamma_A = \Gamma_{\text{exp}} - \Gamma_Q - 0.27 \Gamma_Q t_A$$

3.4 Experimentelle Ergebnisse

Die Resultate der Mössbauereffektuntersuchungen an $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - Mischkristallen sind, wie folgt, in drei Abschnitte gegliedert:

- 1) siehe auch die Ausführungen von Kapitel V zur Bestimmung des Debye-Waller-Faktors
- 2) d.h. f_A und n müssen bestimmt werden

a) Der Verlauf von Quadrupolaufspaltung, Isomerieverschiebung und Linienbreite als Funktion der Zusammensetzung x bei fester Temperatur. Die Aussagen in diesem Teil besitzen rein qualitativen Charakter und betreffen Änderungen der lokalen Struktur und Bindungsverhältnisse am Fe^{2+} -Ion sowie in gewissem Umfang auch Gitterstörungen, in Zusammenhang mit Änderungen der Gitterstruktur als Folge der Mischkristallzusammensetzung.

b) Die Quadrupolaufspaltung als Funktion der Temperatur. Für eine ausgewählte Serie von Mischkristallen definierter Zusammensetzung und Struktur werden die Ergebnisse von a) quantitativ ergänzt. Aus dem Temperaturverhalten von ΔE_Q werden sowohl die Kristallfeldparameter Δ_1, Δ_2 als auch Gitterbeiträge zur Quadrupolaufspaltung ermittelt und in Korrelation zur Gitterstruktur gesetzt.

c) Die Anisotropie der Linienintensitäten von Einkristallen einer monoklinen und einer rhombischen Modifikation. Die relative Orientierung des EFG-Hauptachsensystems zu beiden Kristallgittern wird ermittelt und mit Aussagen anderer experimenteller Methoden über die lokalen Symmetrieelemente verglichen.

3.4.1 Quadrupolaufspaltung ΔE_Q , Isomerieverschiebung δ und Linienbreite (Halbwertsbreite) Γ_A als Funktion der Zusammensetzung x für die Mischkristallreihen $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:
 $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Co}$.

Die experimentellen Ergebnisse für diese drei Abhängigkeiten sind für jede der vier Reihen in den Abbildungen IV.3 ... IV.6 graphisch dargestellt. Die Probestemperatur betrug bei allen Messungen 309 K. Die Mischungslücke, d.h. der Koexistenzbereich beider Kristallphasen, ist durch die gestrichelten Vertikalen angedeutet. Wie die Abbildungen erkennen lassen, ist der Verlauf der einzelnen Meßgrößen in Abhängigkeit von der Konzentration x recht unterschiedlich für die verschiedenen Mischkristallreihen. Dabei zeigen sich folgende Charakteristika:

Abb. IV.3...IV.6: Quadrupolaufspaltung, Isomerieverschiebung und Halbwertsbreite als Funktion der Zusammensetzung x für die Mischkristallreihen $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Co}$. Probentemperatur $T = 309 \text{ K}$

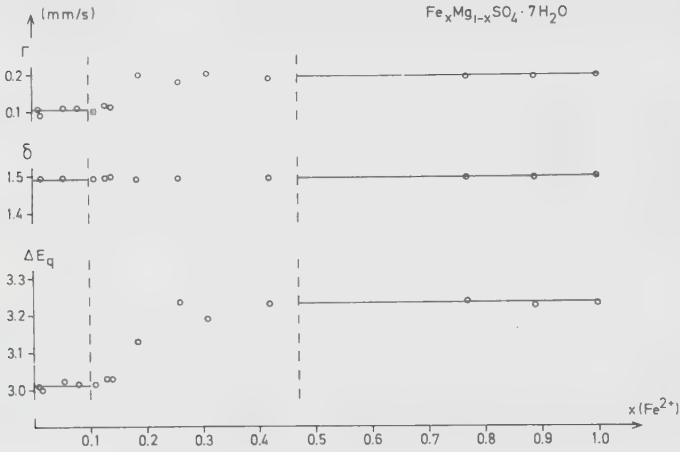


Abb. IV.3: System $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

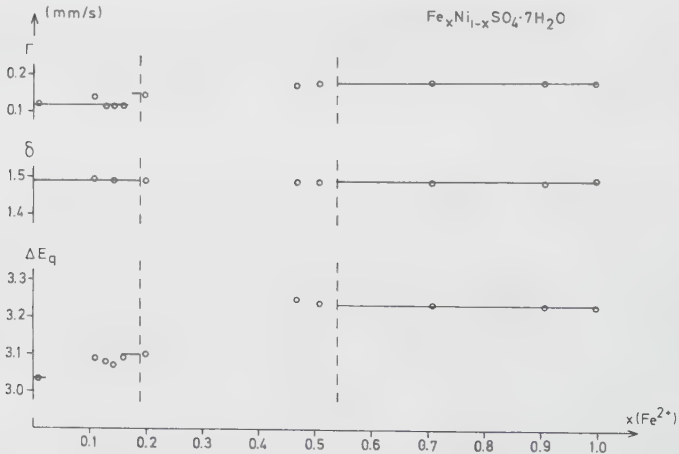


Abb. IV.4: System $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

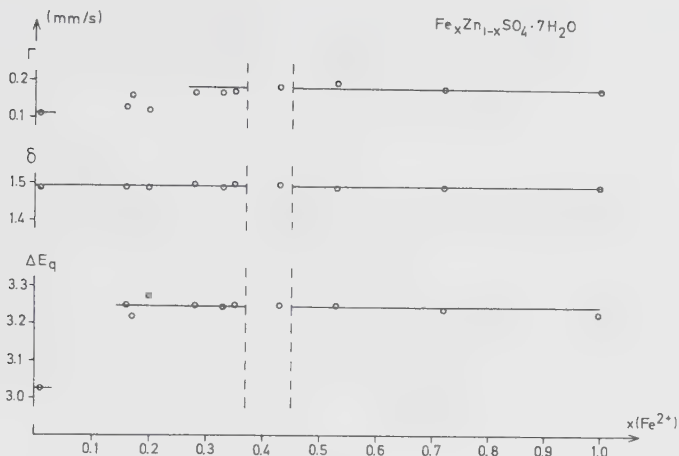


Abb. IV.5: System $(\text{Fe}, \text{Zn})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

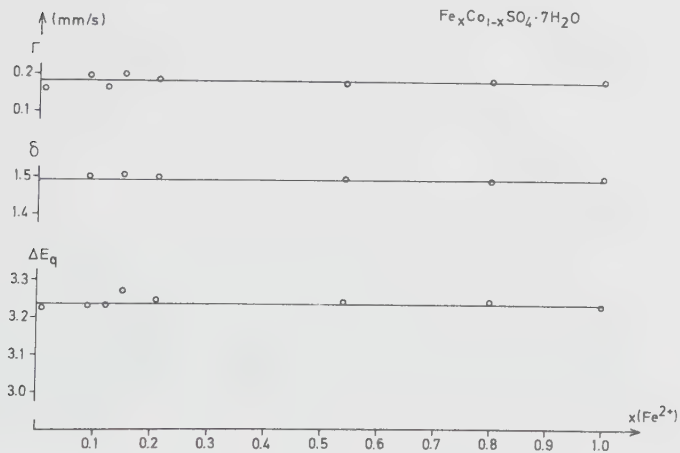


Abb. IV.6: System $(\text{Fe}, \text{Co})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

1) Die Isomerieverschiebung δ ist in allen vier Reihen unabhängig von x und entspricht dem Wert für Fe^{2+} in reinem $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾. Wegen des Zusammenhangs zwischen Isomerieverschiebung und s - Elektronendichte am Kernort (IV.32):

$$\delta = a |\psi_A(0)|^2 + b$$

, a und b sind Versuchskonstanten, läßt sich schließen, daß die chemische Bindung, genauer die Ionizität, durch die veränderten Gitterverhältnisse infolge der Mischkristallbildung nicht beeinflusst wird. Dieses Ergebnis ist insofern nicht überraschend, als sich an der Beschaffenheit der das Fe^{2+} - Ion umgebenden Liganden nichts geändert hat und eine Auswirkung geringer struktureller Veränderungen in der Anordnung auf den elektronischen Überlapp zwischen Zentralion und Liganden nicht zu erwarten ist.

2) Anders dagegen der Verlauf der Quadrupolaufspaltung: Hier zeigen sich, abhängig von der Qualität der beteiligten Substanzen, zum Teil deutliche Änderungen bei der Variation der Zusammensetzung. Allen Darstellungen gemeinsam ist zunächst, daß, soweit eine Mischungslücke vorhanden ist, im Existenzbereich der monoklinen Modifikation $x_2 < x \leq 1.0$, ΔE_Q unabhängig ist von x , die Metallionen der rhombischen Heptahydrate also nur eine geringe Störung²⁾ auf das monokline Gastgitter ausüben. Für den isomorphen Mischkristall $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ trifft dieses Verhalten von ΔE_Q sogar für den gesamten experimentellen Mischbereich zu. Bei den Kristallen mit Mg, Ni und Zn als Mischpartnern dagegen ändert sich ΔE_Q im rhombischen Existenzgebiet $0.01 \leq x < x_1$. In der Nähe der Mischungslücke gilt: $\Delta E_Q(\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$: $\text{Mg} < \text{Ni} < \text{Zn} \sim \text{Fe}$. Zahlenmäßig ausgedrückt ergeben sich für den Sprung der Quadrupolaufspaltung an den Phasenbereichsgrenzen folgende Werte:

Tab.IV.7: Änderung der Quadrupolaufspaltung an den Phasenbereichsgrenzen

$\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Mg	Ni	Zn
$\Delta E_Q(x_2) - \Delta E_Q(x_1)$	0.22	0.15	0.00

ΔE_Q in mm/s

Folgt man dem Verlauf von ΔE_Q zu kleinen Konzentrationen hin, $x \rightarrow 0.01$, so sieht man, daß die quantitativen Unterschiede von ΔE_Q , bezogen auf die verschiedenen Gastgitter, nahezu verschwinden. Für die drei Mischkristallreihen $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}$ liegen bei $x \sim 0.01$ sehr ähnliche Resultate von ΔE_Q vor :

Tab.IV.8: Quadrupolaufspaltung in den rhombischen Gastgittern bei $x \sim 0.01$

$\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Mg	Ni	Zn
$\Delta E_Q(0.01) \text{ mm/s}$	3.011	3.034	3.024

zum Vergleich: $\Delta E_Q(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 3.231 \text{ mm/s}$

In dem Zwischenbereich $0.01 < x < x_1$ bleibt $\Delta E_Q(\text{Mg})$ fast konstant, während für Ni und Zn ($\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ziemlich rasch der Phasengrenzwert $\Delta E_Q(x_1)$ erreicht wird.

Neben den Veränderungen der Quadrupolaufspaltung in den Existenzbereichen der beiden homogenen Mischphasen wurden diese an $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ auch innerhalb der Mischungslücke registriert, d.h. bei Koexistenz der rhombischen und monoklinen Phase. Erwartungsgemäß zeigen Quadrupolaufspaltung und auch Linienbreite intermediäres Verhalten, da sie aus Spektren stammen, die in Wirklichkeit aus zwei nahebeieinanderliegenden und darum nicht aufgelösten Quadrupoldoublets mit unterschiedlichen Linienbreiten und Intensitäten³⁾ zusammengesetzt sind.

Zur Beschaffenheit der Mischkristalle bei kleinen Fe^{2+} -Konzentrationen ist noch folgende experimentelle Ergänzung notwendig. Es zeigte sich nämlich, daß die Quadrupolaufspaltung für

- 1) Die Angaben in den Abbildungen sind bezogen auf $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 2) zumindest den Hydratkomplex betreffend
- 3) je nach Zusammensetzung

kleine x abhängig war von bestimmten Voraussetzungen bei der Präparation der Substanzen. Von $(\text{Fe}, \text{Zn})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ z.B. wurden zwei Proben mit gleicher mittlerer Konzentration $x = 0.01$ gemessen, wobei die eine Probe, mit einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 3.024 \text{ mm/s}$, aus einer gesättigten Lösung durch langsames Auskristallisieren¹⁾ mit Verbleib von Restlösung, die andere, mit $\Delta E_Q = 3.061 \text{ mm/s}$, durch vollständiges Verdunsten des Lösungsmittels gewonnen wurde. Es besteht die Vermutung, daß im zweiten Verfahren bei fortschreitender Verdunstung des Lösungsmittels infolge Anreicherung der Restlösung mit Fe^{2+} - Ionen Kristallite zunehmender Konzentration entstehen und somit kein homogenes Probenmaterial vorliegen kann. Unterstützt wird diese Annahme durch das Verhalten der Linienbreite, die bei der zweiten Methode einen Zuwachs von 0.02 mm/s erfuhr. Ähnliche Resultate wurden für $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ gefunden.

Um zu verhindern, daß derartige Einflüsse die Meßresultate auch bei höheren Fe^{2+} - Konzentrationen verfälschen, wurden zum Teil auch dort Proben durch langsames Verdunsten hergestellt, wobei dann kein Pulver, sondern nur Einkristalle, die einigermaßen Gewähr für Homogenität bieten, weiterverarbeitet wurden. Es zeigte sich, daß sowohl die isotherme Kristallisation durch rasche Unterkühlung als auch die Einkristallzüchtung zu identischen und reproduzierbaren Meßergebnissen führte.

3) Völlig analoges Verhalten zu dem der Quadrupolaufspaltung läßt sich für die Linienbreite Γ in Abhängigkeit von x und der Art des Mischpartners erkennen. In der eisenreichen, monoklinen Hälfte des Mischkristallbereichs entspricht die Situation der des reinen $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Die Linienbreite bleibt konstant. Für den isomorphen $(\text{Fe}, \text{Co})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - Mischkristall gilt dies sogar wieder im gesamten Gebiet variabler Zusammensetzung.

1) durch Verdunsten; dieses Verfahren war notwendig für die
⁵⁷Fe - angereicherten Substanzen

Bei Zn, Ni, und $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dagegen ändert sich Γ an den Phasenbereichsgrenzen, und zwar mit der gleichen Systematik wie ΔE_Q . $\Gamma(\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$: $\text{Mg} \leq \text{Ni} < \text{Zn} \approx \text{Fe}$.

Bei kleinen Konzentrationen $x \sim 0.01$ nähern sich die Linienbreiten einem gemeinsamen Wert:

Tab.IV.9 Linienbreite in den rhombischen Gastittern bei $x \sim 0.01$

$\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Mg	Ni	Zn
$\Gamma(0.01) \text{ mm/s}$	0.107	0.118	0.112

zum Vergleich: $\Gamma(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 0.186 \text{ mm/s}$

Der Unterschied zwischen $\Gamma(\text{Me})_{0.01}$ und $\Gamma(\text{Fe})$ ist signifikant. Während $\Gamma(\text{Me})$ in etwa der natürlichen Linienbreite (0.097 mm/s) entspricht, ist $\Gamma(\text{Fe})$ beinahe doppelt so groß. Die Ursache für diese Differenz findet sich beim Vergleich der kristallographischen Merkmale: Die rhombischen Heptahydrate kennen nur einen strukturell ausgezeichneten Typ von Gitterplatz für das Metallion, bei den monoklinen dagegen sind es zwei. Da, wie aus den gemessenen Spektren hervorgeht, beide Plätze in der monoklinen Modifikation nahezu die gleiche Quadrupolaufspaltung besitzen - nur ein Dublett wird aufgelöst - äußert sich die strukturelle Verschiedenheit durch entsprechende Linienverbreiterung infolge Überlagerung nahe beieinanderliegender Quadrupollinien. Der Sprung der Linienbreite ist somit auch als eindeutiges Zeichen für das Vorliegen des rhombischen und weitgehend ungestörten Gitters zu bewerten.

Die experimentellen Zahlenangaben für die Quadrupolaufspaltungen und Linienbreiten sind natürlich mit Fehlern benaftet. Zu unterscheiden sind: einmal die durch mangelhafte Meßergebnisse, d.h. schlechte Zählstatistik, andererseits die durch technische Unzulänglichkeiten hervorgerufenen Unsicherheiten.

Geringe Zählraten, wie sie vor allem bei kleinen Fe^{2+} -Konzentrationen (ohne Anreicherung) und starker elektronischer Absorption auftraten, beeinflussten die Güte der numerischen Kurvenapproximation. Als obere Grenzen für die mittleren Fehler aus den Lorentzlinienfits ergaben sich die Werte: für $\Delta E_Q, \delta$; $\Delta(\Delta E_Q, \delta) \approx 0.012 \text{ mm/s}$, für $\Gamma, \Delta(\Gamma) \approx 0.02 \text{ mm/s}$. Das Gros der gefitteten Parameter hatte allerdings Fehler, die weniger als halb so groß waren wie diese Höchstwerte. In einigen Fällen kam es zu Streuungen der Daten erheblich über den statistischen Fehler hinaus. Die Begründung hierfür läßt sich hauptsächlich aus der "Verderblichkeit" der Substanzen herleiten. Wie bereits erwähnt, gehen die Heptahydratsulfate gern schon bei normalen Laborbedingungen in niedere Hydratstufen über. Insbesondere die Abgabe des 7.(echten) Kristallwassers erfolgt schon nach einer Standzeit von $\sim 20 \text{ h}$, je nach Luftfeuchtigkeit¹⁾. Wie aus eigens dazu angestellten Versuchsreihen zu entnehmen war, verschoben sich ΔE_Q und die Linienbreiten des ursprünglichen Spektrums zu größeren Werten hin, und zwar bereits kurz vor dem Auftreten neuer Quadrupoldoublets infolge der entstandenen Zerfallsprodukte. Diese Verschiebung zeigte sich, bei fortschreitender Dehydratisierung, abhängig von der Zeit. Leider ließen sich solche Störungen, bis auf Messungen im Stickstoffkryostaten, nicht immer ganz vermeiden und müssen deshalb bei der Beurteilung der Qualität mit einbezogen werden.

Eine Diskussion der experimentellen Ergebnisse führt wegen der in Abschnitt 3.1.1 über die Quadrupolaufspaltung dargestellten Zusammenhänge auf Argumente, die mit den strukturellen Eigenschaften der Fe^{2+} -Umgebung zu tun haben. Wie in 3.1.1 aufgeführt, läßt sich ΔE_Q in Abhängigkeit von Gitter- und Valenz-EFG wie folgt formulieren:

1) das entspricht zum Teil den erforderlichen Meßzeiten!

$$\text{IV.15 } \Delta E_Q = \left| \frac{1}{2} e^2 Q \sqrt{1 + \frac{(\eta^{\text{val}})^2}{3}} \left\{ (1-R) q^{\text{val}} + (1-\gamma) q^{\text{lig}} \right\} \right|$$

Dabei sind q^{val} und q^{lig} definiert durch:

$$q^{\text{val}} = \frac{1}{e} V_{zz'}^{\text{val}}$$

$$q^{\text{lig}} = \frac{1}{e} V_{zz'}^{\text{lig}}$$

mit $V_{zz'}^{\text{val}}$ bzw. $V_{zz'}^{\text{lig}}$ den z' - Komponenten des Valenz(Elektronen)- bzw. Gitter-EFGs im Hauptachsensystem x', y', z' .

Beide z' - Komponenten sind abhängig von den nichtkubischen Anteilen im elektrostatischen Potential der Liganden.

$V_{zz'}^{\text{val}}$ steigt (fällt) mit wachsender (kleiner werdender) Aufspaltung der Elektronenniveaus des T_{2g} - Triplets infolge unterschiedlicher thermischer Besetzung. Da die Energieaufspaltungen in der Ligandenfeldnäherung direkt proportional sind den axialen und rhombischen Potentialtermen, wird $V_{zz'}^{\text{val}}$ größer (kleiner) mit größer (kleiner) werdenden Gliedern b_{20} und b_{22}^c . Analoges gilt für η^{val} und für $V_{zz'}^{\text{lig}}$.

Wird also, wie bei den Experimenten an den Mischkristallreihen festgestellt, ΔE_Q kleiner bei Einbau des Fe^{2+} in die rhombischen Gastgitter, so ist auf Grund dieser Überlegungen zu vermuten, daß die veränderte Ligandenstruktur höhere Symmetrie - im Sinne kleinerer nichtkubischer Kristallfeldanteile - aufweist.

Die lokale Symmetrie des Komplexmoleküls ist gekoppelt an die makroskopische des Kristallgitters. Im monoklinen $(\text{Fe}, \text{Co})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wurde bis hin zu $x \approx 0.01$ keine Änderung der Quadrupolaufspaltung registriert, d.h. die strukturellen Verhältnisse in der Umgebung des Fe^{2+} - Ions änderten sich nicht, oder nur unwesentlich, während in den rhombischen Gastgittern mit Mg, Ni und Zn als Mischpartnern für $x \approx 0.01$ ein deutlicher und in allen dreien identischer Sprung zu verzeichnen war. Das bedeutet aber, daß die räumliche Struktur der Nachbarschaft der Metallionen innerhalb isotypen Reihen tatsächlich ebenfalls isotyp ist.

Für $x > 0.01$ zeigten sich ΔE_Q und Γ für die drei rhombischen Gastgitter abhängig vom speziellen Mischpartner und von der Zusammensetzung. Demerkenswert ist zunächst die Korrelation zwischen dem Sprung von ΔE_Q und Γ an den Phasenbereichsgrenzen und der Breite der Mischungslücke. Wie aus den Abbildungen IV.3 bis IV.6 ersichtlich, nimmt mit kleiner werdenden Mischungslücke auch die Differenz $\Delta E_Q(x_2) - \Delta E_Q(x_1)$ ¹⁾ ab, analoges für Γ . Die Änderung von ΔE_Q in Richtung des Werts für Fe^{2+} in $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ signalisiert einen entsprechenden Übergang der zunächst verschiedenen Umgebungen des Eisenions im Gitter bei unveränderter makroskopischer Kristallsymmetrie.²⁾ Die durch die Breite der Mischungslücke, oder genauer : die durch die Breite des Existenzbereichs der rhombischen Mischkristalle, zum Ausdruck gebrachte Fähigkeit, das Fe^{2+} - Ion im Fremdgitter zu stabilisieren, hat etwas zu tun mit der durch die Substitution bewirkten Änderung in der lokalen Struktur. Diese aber ist unterschiedlich für die einzelnen rhombischen Gastgitter, obwohl, wie festgestellt, bei $x \sim 0.01$ mikroskopische Isotypie besteht. Die Wechselwirkung zwischen Fremdion und Gastgitter, ausgedrückt durch das Bestreben des Eisenions, die Ligandenanordnung so zu verändern, daß die energetisch günstigere (wie im $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) Konfiguration zustande kommt, ist also verschieden ausgeprägt bei den einzelnen Mischkristallreihen. Die Fähigkeit, das Gitter zu stören, wächst mit zunehmender Konzentration und in der Reihenfolge der Kristalle $\text{Mg} - \text{Ni} - \text{Zn} (\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$, wobei zwischen Mg und Ni -Sulfat auf der einen und Zn -Sulfat auf der anderen Seite ein besonders großer Abstand besteht. Fe^{2+} , in $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ eingebaut, vermag bei höheren Konzentrationen für sich fast "ideale" Verhältnisse zu schaffen. ΔE_Q und Γ werden in diesem Gitter nahezu identisch mit denen für reines $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

1) s.a. Tab.IV.7

2) soweit dies aus einfachen röntgenographischen Pulvermessungen geschlossen werden darf.

Das Verhalten der Linienbreite bedarf noch einer näheren Erläuterung. Abgesehen von Relaxationserscheinungen sind Einflüsse auf die Linienbreite gegeben durch kristallographische Besonderheiten, wie wenig unterschiedene Gitterplätze¹⁾, oder aber durch Störungen im Gitteraufbau, die sich z.B. in Form ortsabhängiger elektrischer Feldgradienten bemerkbar machen.

Die Korrelation zwischen dem Verlauf der Linienbreite und dem der Quadrupolaufspaltung, in Abhängigkeit von Art und Zusammensetzung der Mischkristalle, legt den Schluß nahe, daß die durch das Fe^{2+} - Ion bewirkte lokale Veränderung im Gitter weitreichendere Konsequenzen besitzt.

Im Grunde kommt dies schon dadurch zum Ausdruck, daß, wie in $\text{ZnSO}_4/\text{H}_2\text{O}$, wo die Stabilisierung des Fe^{2+} - Ions ausgeprägt ist, die Änderung der lokalen Struktur in Abhängigkeit der Konzentration, d.h. der Anzahl der Fe^{2+} - Ionen, erfolgt, die Ion-Gitter-Wechselwirkung also nicht nur auf die unmittelbare Nachbarschaft des Fremdions beschränkt bleibt. Geht man davon aus, daß die ursprüngliche Verteilung der Fremdionen im Gitter statistisch erfolgt, so ergeben sich Bereiche unterschiedlicher Störung des Gitters, d.h. aber auch eine ortsabhängige Verteilung von differierenden Feldgradienten. Von welcher Art die mikroskopischen Veränderungen des Gitters sind, läßt sich, bis auf die qualitativen Aussagen über die lokalen Symmetrien, aus den durchgeführten Experimenten nicht ohne weiteres entnehmen. So ist es z.B. durchaus möglich, daß dort, wo höhere Fe^{2+} - Konzentrationen im Kristall vorhanden sind, bereits "monokline Gitterverhältnisse" vorliegen, d.h. also z.B. beide Typen von Fe - Gitterplätzen auftreten.

Die angeführten Resultate entsprechen den qualitativen Annahmen von Abschnitt III.3 und dem Ergebnis der expliziten Berechnung der Kristallfeldterme und Elektronenniveauschemata von Fe^{2+} in $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ mit Hilfe des Punktdipolmodells in Abschnitt 3.2 . Als Mechanismus für die Ausbildung

1) z.B. bei $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}$

homöotyper Kristallformen war der Jahn-Teller-Effekt vorgeschlagen worden, dessen lokale Auswirkung - geringere Symmetrie der Ligandenkoordination bei den "Jahn-Teller-Ionen" - als experimentelles Kriterium angesetzt, bestätigt zu sein scheint.

Ein weiterer Aspekt der Diskussion über den J-T-Effekt in diesen Verbindungen wird ebenso deutlich: Die Substitution der "gewöhnlichen" Metallionen in den rhombischen Gittern führte zu unterschiedlich instabilen Verhältnissen¹⁾, je nach Umfang der durch die Elektron-Gitter-Wechselwirkung erzwungenen Wiederherstellung der Gleichgewichtskonfiguration im speziellen Gitter. Offensichtlich spielen aber bei diesem Stabilisierungsprozeß noch Eigenschaften des Gastgitters eine entscheidende Rolle. In Kapitel V wird die Frage gestellt werden, inwieweit Beziehungen bestehen zwischen dem differenzierten Verhalten der Gitter bei der Mischkristallbildung und den individuellen Bindungskräften der Gitterbausteine untereinander. Als Informationsquelle dienen dazu experimentelle Aussagen über die dynamischen Eigenschaften der einzelnen Kristallgitter.

3.4.2 Die Quadrupolaufspaltung in Abhängigkeit der Temperatur für einige Mischkristalle.

Wie in Abschnitt 3.1.1 gezeigt wurde, ist die Quadrupolaufspaltung abhängig von der Temperatur, und zwar in entscheidender Weise der Teil, der durch die Elektronenhülle verursacht wird. Unter der Annahme, daß die Hüllenzustände der 3d-Elektronen, abgesehen von der Coulombwechselwirkung mit dem Kern und den anderen Elektronen, nur durch die äußeren Kristallfelder beeinflußt werden, ergab sich der Ansatz:

$$\text{IV.18} \quad \Delta E_Q^{\text{val}} = \text{sign } v_{zz}^{\text{val}} \frac{1}{2} e^2 Q(1-R) \frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle F(\Delta_1, \Delta_2, T)$$

1) zum Ausdruck gebracht durch die Mischungslücke

$F(\Delta_1, \Delta_2, T)$ ist der im wesentlichen durch Boltzmannfaktoren bestimmte Temperaturfaktor mit Maximalwert 1 ($T=0K$) und Minimalwert 0 ($T=\infty$). Δ_1 und Δ_2 sind die Energieabstände des 1. und 2. angeregten Niveaus gegenüber dem Grundzustand.

In einem physikalisch realistischeren Bild muß im Hamiltonian der 3d - Elektronen die Spin-Bahn-Wechselwirkung $\lambda \underline{L} \underline{S}$ berücksichtigt werden. Zur Vereinfachung genügt es, wegen des großen energetischen Abstands des E_g - Bahndubletts vom T_{2g} - Bahntriplett infolge der Aufspaltung durch die kubischen Anteile des Kristallfelds, die Rechnung für Spin-Bahn-Wechselwirkung + niedrig-symmetrischere Anteile des Kristallfelds im Produktraum der T_{2g} - Bahnzustände mit den $S = 2$ Spin-Zuständen durchzuführen. Die Temperaturabhängigkeit von ΔE_Q^{val} läßt sich aber nicht mehr explizit darstellen wie im Fall der reinen Kristallfeldnäherung, sondern ist dann ein numerisches Problem /59/.

Eine weitere Korrektur in Ausdruck IV.18 kommt zustande, wenn Kovalenzeffekte berücksichtigt werden. Sowohl der Bahndrehimpuls $\underline{L}$ als auch λ und $\langle r^{-3} \rangle$ werden reduziert, im Falle von Beimischungen der Ligandenelektronenwellenfunktionen in diejenigen des Zentralions. Die Reduktion dieser Größen wird üblicherweise durch einen gemeinsamen empirischen Faktor beschrieben. Dann lautet Formel IV.18:

$$\begin{aligned} \text{IV.40} \quad \Delta E_Q^{val} &= \text{sign} V_{zz}^{val} \frac{1}{2} e^2 Q (1-R) \frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle \alpha^2 F \\ F &= F(\Delta_1, \Delta_2, \alpha^4 \lambda, T) \end{aligned}$$

α^2 ist der Kovalenzfaktor (≤ 1)

λ und $\langle r^{-3} \rangle$ sind die Werte für das freie Ion.

Die gesamte Quadrupolaufspaltung schreibt sich:

$$\text{IV.41} \quad \Delta E_Q = |\Delta E_0 \alpha^2 F \text{sign} V_{zz}^{val} + \Delta E_Q(\text{Gitter})|$$

wobei die konstanten Größen im Faktor ΔE_0 zusammengefaßt wurden:

$$\Delta E_0 = \frac{2}{7} e^2 Q (1-R) \langle r^{-3} \rangle$$

Der experimentelle Verlauf von ΔE_Q in Abhängigkeit der Temperatur läßt sich approximieren durch die theoretische Kurve IV.41. Nimmt man an, daß ΔE_0 und α^2 unveränderlich sind für die verschiedenen Mischkristalle, so bleiben die drei unabhängigen Fitparameter Δ_1 , Δ_2 und ΔE_Q^{lig} .

Zur Durchführung eines Fits benötigt werden die "Konstanten" ΔE_0 und α^2 . Beide Zahlenwerte sind für eine Reihe von Verbindungen mit $Fe(H_2C)_6$ -Komplexen bereits experimentell bestimmt worden. Dabei zeigt sich allerdings, daß speziell für $\alpha^2 \Delta E_0$ erhebliche Differenzen auftreten¹⁾. Für eine Auswertung der vorliegenden Daten ist die genaue Kenntnis des Faktors $\Delta E_0 \alpha^2$ jedoch nicht entscheidend, da Δ_1 und Δ_2 zum Beispiel nur wenig durch Variationen des Vorfaktors beeinflusst werden. Die absolute Größe von ΔE_Q^{lig} wird zwar falsch, da dieser Term linear in IV.41 eingeht; im Prinzip interessieren aber nur die Änderungen bezüglich der verschiedenen Mischkristalle. Die relativen Änderungen werden aber weiterhin richtig wiedergegeben, so daß die Unsicherheit von $\Delta E_0 \alpha^2$ nur von geringer Bedeutung ist.

Aus Messungen an $FeCl_4 \cdot 6H_2O$ und $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$ /67/ wurde der Mittelwert $\Delta E_0 \alpha^2 = 4.14$ mm/s bestimmt, mit $\alpha^2 \sim 0.92$, und mit diesen Zahlen der experimentelle Verlauf von $\Delta E_Q(T)$ für verschiedene Mischkristalle gefittet. Die Ergebnisse für die Parameter Δ_1 , Δ_2 und ΔE_Q^{lig} sind in Tabelle IV.10 zusammengetragen, während die experimentellen und theoretischen Werte für ΔE_Q in Tabelle IV.11 gegenübergestellt sind. Weiterhin sind in Abb. IV.7 Meßpunkte und Fitkurve (gestrichelter Verlauf) für die beiden Verbindungen $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ und $Fe_xMg_{1-x}SO_4 \cdot 7H_2O$, $x = 0.08$, graphisch dargestellt.

In der Tab. IV.11 ist für jede Reihe die Wurzel aus dem mittleren Abweichungsquadrat angegeben: $S = (\frac{1}{n} \sum (\Delta E_Q^i - \Delta E_Q)^2)^{1/2}$. Diese Zahlen liegen in der Größenordnung 0.01 ... 0.02 mm/s und damit etwas außerhalb der statistischen Meßfehler (~ 0.01 mm/s).

1) die wahrscheinlich durch den im allgemeinen vernachlässigten Gitterbeitrag ΔE_Q^{lig} verursacht sind

Besonders zu tiefen Temperaturen hin scheint, wie die Abb. IV.7 andeutet, die Übereinstimmung zwischen "Theorie" und Experiment schlechter zu werden. Die Ursachen für diese Mängel in der Beschreibung des empirischen Materials sind unbekannt. Sowohl methodische Unzulänglichkeiten in der Theorie als auch falsch gesetzte Voraussetzungen, wie z.B. temperaturunabhängiger Gitterbeitrag zur Quadrupolaufspaltung, können daher eine Rolle spielen.

Tab.IV.10: Ligandenfeldaufspaltung Δ_1, Δ_2 sowie der Gitterbeitrag zur Quadrupolaufspaltung, ermittelt aus dem Temperaturverlauf von ΔE_Q für verschiedene Mischkristalle $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{SO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Das Vorzeichen von ΔE_Q^{lig} ist noch mit (dem unbekannten) $\text{sign} V_{zz}^{\text{val}}$ zu multiplizieren (Formel IV.41)

Me	x	Symmetrie	Δ_1	Δ_2	ΔE_Q^{lig}
Mg	0.01	rhombisch	365	1475	-0.014
Mg	0.08	"	359	1250	+0.038
Mg	0.30	rhomb/mon.	536	1400	-0.329
Ni	0.01	rhombisch	374	1375	-0.013
Ni	0.13	"	419	1800	-0.137
Ni	0.16	"	410	1800	-0.102
Zn	0.01	"	376	1575	-0.044
Zn	0.17	"	511	1475	-0.303
Fe	1.00	monoklin	666	1925	-0.492
Co	0.01	"	622	2075	-0.428
Co	0.12	"	632	1875	-0.438

Δ_1, Δ_2 in cm^{-1} ; ΔE_Q^{lig} in mm/s

Zur Genauigkeit der angegebenen Parameter siehe Anmerkung I.

Tab.IV.11: Die Temperaturabhängigkeit von ΔE_Q für verschiedene Mischkristalle $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Vergleich zwischen Theorie (Fitwerte) und Experiment. $\Delta E_Q = \text{exp.}$; $\Delta E_Q' = \text{theor.}$; beide Angaben in mm/s.

Me	x	S							
Mg	0.01	0.014	T	100	160	223	263	309	
			ΔE_Q	3.489	3.409	3.280	3.167	3.012	
			$\Delta E_Q'$	3.476	3.434	3.277	3.155	3.015	
Mg	0.08	0.013	T	99	133	160	190	223	309
			ΔE_Q	3.500	3.464	3.428	3.374	3.301	3.012
			$\Delta E_Q'$	3.487	3.480	3.442	3.375	3.282	3.013
Mg	0.30	0.011	T	93	133	173	213		
			ΔE_Q	3.440	3.424	3.398	3.362		
			$\Delta E_Q'$	3.425	3.433	3.411	3.355		
Ni	0.01	0.021	T	100	160	223			
			ΔE_Q	3.502	3.416	3.306			
			$\Delta E_Q'$	3.485	3.446	3.293			
Ni	0.13	0.015	T	100	133	160	190	223	309
			ΔE_Q	3.509	3.479	3.439	3.392	3.324	3.086
			$\Delta E_Q'$	3.484	3.484	3.458	3.404	3.324	3.075
Ni	0.16	0.014	T	97	105	173	223	309	
			ΔE_Q	3.516	3.494	3.425	3.337	3.086	
			$\Delta E_Q'$	3.497	3.501	3.448	3.332	3.080	
Zn	0.01	0.022	T	101	160	263			
			ΔE_Q	3.494	3.406	3.175			
			$\Delta E_Q'$	3.474	3.436	3.164			
Zn	0.17	0.008	T	100	133	160	190	223	
			ΔE_Q	3.451	3.436	3.418	3.395	3.339	
			$\Delta E_Q'$	3.438	3.443	3.429	3.395	3.335	

Tab.IV.11: (Fortsetzung)

Me	x	S							
Fe	1.00	0.017	T	91	133	160	190	223	309
			ΔE_Q	3.430	3.410	3.394	3.371	3.345	3.231
			$\Delta E_Q'$	3.398	3.407	3.404	3.390	3.361	3.222
Co	0.01	0.010	T	100	223	263	309		
			ΔE_Q	3.447	3.367	3.322	3.231		
			$\Delta E_Q'$	3.438	3.384	3.320	3.225		
Co	0.12	0.012	T	90	133	172	213	309	
			ΔE_Q	3.448	3.429	3.424	3.378	3.231	
			$\Delta E_Q'$	3.427	3.437	3.427	3.393	3.226	

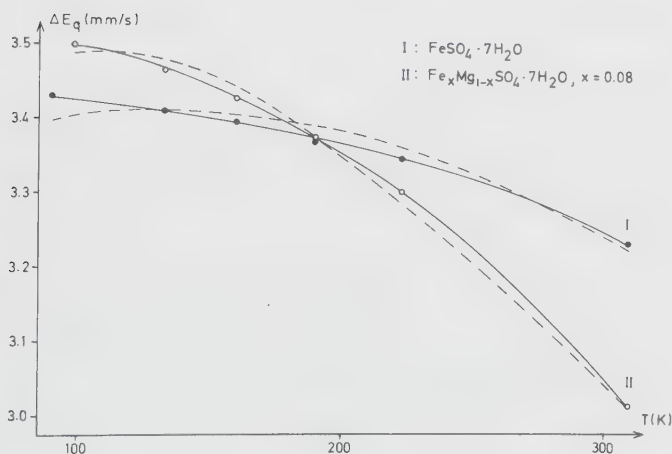


Abb.IV.7: Die Temperaturabhängigkeit von ΔE_Q für $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.08$). Gestrichelter Verlauf: theoretische Fitkurve.

Die in Tab.IV.10 aufgeführten Fitparameter bestätigen quantitativ die im vorangegangenen Abschnitt 3.4.1 getroffenen Aussagen:

a) Die Umgebung der Metallionen in beiden Gittertypen ist verschieden, und zwar sind sowohl die rhombischen als auch, in geringerem Umfang, die axialen Potentialterme des Kristallfelds¹⁾ in den rhombischen Gittern kleiner als in den monoklinen. Die Strukturverhältnisse am Metallion innerhalb isotypen Kristalle sind gleich. Aus den bei $x = 0.01$ und $x = 1$ ermittelten Zahlen ergeben sich folgende Mittelwerte für die beiden Gittertypen:

$$\begin{aligned} \Delta_1 \text{ (rhombisch)} &= 372 \text{ cm}^{-1} & ; & \quad \Delta_1 \text{ (monoklin)} = 644 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta_2 \text{ (")} &= 1475 \text{ cm}^{-1} & ; & \quad \Delta_2 \text{ (")} = 2000 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta E_Q^{\text{lig}} \text{ (")} &= -0.024 \text{ mm/s} & ; & \quad \Delta E_Q^{\text{lig}} \text{ (")} = -0.46 \text{ mm/s} \end{aligned}$$

Die Differenzen zwischen diesen Zahlen betragen:

$$\delta \Delta_1 = 272 \text{ cm}^{-1}, \delta \Delta_2 = 525 \text{ cm}^{-1}, \delta \Delta E_Q^{\text{lig}} = -0.43 \text{ mm/s}.$$

Vergleicht man die Differenzen von Δ_1 und Δ_2 mit denen aus Röntgenfeinstrukturdaten berechneten für Fe(2) in $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (IV.3.2), so sieht man, daß die Prognose des Punktdipolmodells richtig war: $\delta \Delta_1 = 287 \text{ cm}^{-1}$ und $\delta \Delta_2 = 920 \text{ cm}^{-1}$. Ein Vergleich allerdings mit den Zahlen für Fe(1) in $\text{FeSO}_4 / \text{H}_2\text{C}$ führt zu quantitativen Unterschieden. Aus den Mössbauer-effektmessungen bei variabler Temperatur an $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{C}$ ging eindeutig hervor, daß beide Fe - Plätze nahezu identische Parametersätze haben müssen, da eine weitere Verbreiterung der Quadrupollinien in Abhängigkeit der Temperatur nicht zu beobachten war, die Quadrupolaufspaltungen der beiden Ionen also gleiches Temperaturverhalten zeigen. Dieses Resultat legt die Vermutung nahe, daß die beiden Plätze zwar struktu-

1) siehe die theoretischen Ausdrücke für die Energieniveaus von Fe^{2+} im Kristallfeld (Anhang I)

rell verschieden sind, nicht aber energetisch (auf das Fe^{2+} -Ion bezogen).¹⁾ Eine Folge dieser Behauptung ist zum Beispiel, daß bei der Mischkristallbildung mit dem isotypen $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ die Bevorzugung einer der beiden Gitterplätze unwahrscheinlich wird, die Verteilung der Fe - Substituenten also statistisch sein müßte²⁾. Tatsächlich ist auch keine Änderung in der Linienbreite bis hin zu kleinen Fe-Konzentrationen zu beobachten. Messungen bei 4.2K in einem äußeren Magnetfeld ergaben ebenfalls keine signifikante Änderung des viel empfindlicheren Magnetfeldspektrums.

Mit Hilfe der Aufspaltungen Δ_1 und Δ_2 lassen sich die Kristallfeldpotentialterme b_{20} und b_{22}^c abschätzen. Ausgehend von der Reihenfolge der Elektronenzustände im aufgespaltenen Γ_{2g}^- Triplett, wie sie für Fe(2) in $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mit Hilfe der Punktdipolrechnungen ermittelt wurde (Abschnitt IV.3.2), ergeben sich aus den für D_{2h} - Symmetrie in Anhang I dargestellten Formeln für die Energieniveaus folgende Zusammenhänge:

$$\text{IV.42} \quad E(B_{2g}) - E(B_{3g}) = \Delta_1 = \frac{1}{7} \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \left[2 \cdot \sqrt{15} \cdot b_{22}^c \langle r^2 \rangle + 4 \sqrt{5} \cdot b_{42}^c \langle r^4 \rangle \right]$$

$$E(B_{1g}) - \frac{1}{2}(E(B_{2g}) + E(B_{3g})) = \Delta_2 - \frac{\Delta_1}{2} = \frac{1}{7} \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \left[-3 \sqrt{5} \cdot b_{20} \langle r^2 \rangle + 5 \cdot b_{40} \langle r^4 \rangle - \sqrt{35} \cdot b_{44}^c \langle r^4 \rangle \right]$$

Näherungsweise gilt, bei überwiegendem Einfluß der kubischen Kristallfeldterme (s. Anhang II):

$$\text{IV.43} \quad 5 \cdot b_{40} \langle r^4 \rangle \approx \sqrt{35} \cdot b_{44}^c \langle r^4 \rangle \text{ und damit}$$

$$\text{IV.44} \quad b_{20} \langle r^2 \rangle \approx -\frac{7}{3} \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \left(\Delta_2 - \frac{\Delta_1}{2} \right)$$

- 1) Eine ähnliche Aussage war bereits bei der Diskussion der Elektronenanregungsspektren von $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und dem isotypen $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in Abschnitt IV.2 gefunden worden.
- 2) wegen des Entropiegewinns bei der Mischkristallbildung

Der im Vergleich zu $b_{22}^c \langle r^2 \rangle$ um eine Größenordnung kleinere Term $b_{42}^c \langle r^4 \rangle$ läßt sich ebenfalls approximieren:

$$\text{IV.45} \quad b_{42}^c \approx -\frac{25}{18\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{R^2} \cdot b_{22}^c, \text{ wobei } R = \text{mittlerer Ion-Dipol- Abstand}$$

Damit folgt:

$$\text{IV.46} \quad b_{22}^c \langle r^2 \rangle \approx \frac{1}{2} \sqrt{\frac{4\pi}{15}} \frac{1}{(1+c)} \cdot \Delta_1, \quad c = -\frac{25}{27} R^{-2} \cdot \langle r^4 \rangle / \langle r^2 \rangle$$

Mit den entsprechenden Werten für Fe^{2+} :

$$\langle r^4 \rangle = 4.496 a_0^4 \quad \langle r^2 \rangle = 1.393 a_0^2$$

$$\text{und } R(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 2.124 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

ist $c \approx -0.185$ und damit

$$\begin{aligned} \text{IV.47} \quad b_{22}^c \langle r^2 \rangle &\approx 2.61 \Delta_1 \\ b_{20}^c \langle r^2 \rangle &\approx -3.7 \left(\Delta_2 - \frac{\Delta_1}{2} \right) \end{aligned}$$

Mit Hilfe dieser Beziehungen lauten schließlich die quadratischen Potentialglieder für das rhombische und monokline Gitter, unter Zugrundelegung der Mittelwerte von Seite 88:

Tab.IV.12: $b_{20}^c \langle r^2 \rangle$ und $b_{22}^c \langle r^2 \rangle$ für $\text{Fe}_x \text{Me}_{1-x} \text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $x = 0.01$, bzw. $x = 1.0$; abgeschätzt unter den Voraussetzungen von Abschnitt IV.3.2¹⁾, Zahlenwerte in cm^{-1}

Kristallsymmetrie	rhombisch	monoklin
$b_{20}^c \langle r^2 \rangle$	-4769.	-6209.
$b_{22}^c \langle r^2 \rangle$	971.	1681.

Man sieht, daß die relativen Änderungen der rhombischen Anteile am Kristallfeld besonders auffällig sind.

1) der Definition der b_{lm} zugrundegelegt sind die Verhältnisse am $\text{Fe}(2) - \text{Ion}$ in $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, bzw. an den Metallionen in den rhombischen Gittern bei äquivalenter Geometrie.

Aus den ermittelten Zahlen läßt sich die Aufspaltung des angeregten E_g - Dubletts berechnen. Einsetzen der Werte von Tab.IV.12 in die Formeln von Anhang I ergibt für Fe^{2+} in $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ die Differenz: $E_+(A_g) - E_-(A_g) = 2240 \text{ cm}^{-1}$. Bei der Auswertung des Elektronenanregungsspektrums von $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ /29/ wurde diese Zahl zu ungefähr 2000 cm^{-1} gefunden, in guter Übereinstimmung mit der oben genannten¹⁾.

b) Die Umgebung der Metallionen in den rhombischen Mischkristallen ändert sich, in Abhängigkeit von der Beschaffenheit des Systems, mit zunehmender Fe^{2+} -Konzentration.

So bleiben Δ_1 und Δ_2 in $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ bis an die Phasengrenze ($x \sim 0.1$) praktisch unverändert, während für $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ bei $x=0.16$ z.B. gilt $\Delta_1 = 410 \text{ cm}^{-1}$ ($x=0.01: \Delta_1 = 374 \text{ cm}^{-1}$) und für $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ bei $x = 0.17$ gar $\Delta_1 = 511 \text{ cm}^{-1}$ ($x = 0.01: \Delta_1 = 376 \text{ cm}^{-1}$).

Die rhombische Aufspaltung Δ_1 wird also, wie ja bereits aus dem Verlauf von ΔE_Q in Abhängigkeit von Konzentration und Verbindung zu erkennen war, kleiner in der Reihenfolge $Zn \rightarrow Ni \rightarrow Mg$ ($SO_4 \cdot 7H_2O$), bei höheren Eisenkonzentrationen im Mischkristall.²⁾

In der Tab.IV.10 ist auch angegeben die Auswertung für einen innerhalb der Mischungslücke des Systems $(Fe,Mg)SO_4 \cdot 7H_2O$ hergestellten Mössbauerabsorber. Da beide Kristallformen, mit der jeweiligen Zusammensetzung an den Phasenbereichsgrenzen, vorliegen - allerdings hauptsächlich die monokline Phase -, zeigen die Parameter "gemischtes" Verhalten.

Anmerkung I.

Die aus den Fits über die experimentellen Meßdaten gewonnenen Parameter Δ_1 , Δ_2 und ΔE_Q^{lig} sind natürlich mit Fehlern behaftet. Um eine rohe Abschätzung der, durch den experimentellen Fehler bedingten Schwankungsbreite dieser Angaben durch-

1) Nicht so gut ist die Übereinstimmung allerdings mit den ebenfalls aus Elektronenanregungsspektren gewonnenen Kristallfeldtermen b_{lm} von $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (s.IV.2), wobei die Ursachen unklar bleiben

2) Wegen der großen Unsicherheit von Δ_2 ist es problematisch, derartige Systematik auch da nachzuweisen (s.Anmerkung I)

führen zu können, wird zunächst an Stelle der realistischen Temperaturfunktion F von Gleichung IV.40 die einfache, aber qualitativ richtige von Gl.IV.18 gesetzt. Nach Potenzreihenentwicklung und Vernachlässigung quadratischer Glieder wie $\exp(-2\Delta/kT)$ erhält man die Näherung:

$$\text{IV.48 } F \approx 1 - \frac{3}{2} (e^{-\Delta_1/kT} + e^{-\Delta_2/kT}) \text{ und weiter}$$

$$\text{IV.49 } \Delta E_Q \approx \Delta E_0 \alpha^2 + \Delta E_{\text{lig}} \Delta E_0 \alpha^2 \cdot \frac{3}{2} (e^{-\Delta_1/kT} + e^{-\Delta_2/kT})$$

Betrachtet wird die Variation der Parameter bei der vorgegebenen Schwankung $\delta \Delta E_Q$ von ΔE_Q :

1. Δ_1, Δ_2 fest;

$\delta \Delta E_Q^{\text{lig}} = \delta \Delta E_Q$, d.h. die Variation von ΔE_Q^{lig} ist proportional zum Meßfehler

2. ΔE_Q^{lig} , ein Δ -Wert fest:

$$\begin{aligned} \delta \Delta E_Q &= -\Delta E_0 \alpha^2 \cdot \frac{3}{2} \cdot e^{-\Delta_1/kT} (e^{-\delta \Delta_1/kT} - 1) \\ -\delta \Delta_1 &= kT \ln \left(1 - \frac{\delta \Delta E_Q \alpha^2 \cdot \frac{3}{2} \cdot e^{+\Delta_1/kT}}{\Delta E_0 \alpha^2} \right) \end{aligned}$$

Sei $\delta \Delta E_Q = \pm 0.005 \text{ mm/s}$ (das entspricht der Größenordnung der experimentellen Fehler)

Aus obiger Gleichung ergeben sich folgende Abschätzungen für $\delta \Delta_1$ in Abhängigkeit von T und Δ_1 .

$T = 200 \text{ K}$:

Δ_1	400	800	1400	2000
$\delta \Delta_1$	2	31	410	1000

$T = 300 \text{ K}$:

Δ_1	400	800	1400	2000
$\delta \Delta_1$	1	7	103	520

Wie diese Angaben zeigen, muß mit relativen Schwankungen ge-

rechnet werden, die für $\Delta_i = 800 \text{ cm}^{-1}$ kleiner sind als 5 %, für $\Delta_i = 1400 \text{ cm}^{-1}$ ungefähr 10 % und für $\Delta_i = 2000 \text{ cm}^{-1}$ etwa 30 % betragen.

Die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung bei der Auswertung verbessert die Genauigkeit etwas, da der elektronische Grundzustand Beimischungen höherer Zustände $\sim \frac{\lambda}{\Delta}$ enthält, also nicht allein die Temperaturbesetzung eine Rolle spielt. Generell gilt aber, daß vor allem die Δ_2 -Werte mit großen Unsicherheiten behaftet sind, während für Δ_1 die relativen Schwankungen in einem Bereich von wenigen Prozent liegen.

Eine Chance zur Verbesserung der Qualität des Δ_2 -Parameters ergibt sich aus der Abhängigkeit des Gitterbeitrags Δ_Q^{lig} von Eigenschaften des Kristallfelds. Wie in Abschnitt IV.3.1 gezeigt, gilt die Proportionalität (IV.26):

$$\text{IV.50} \quad \Delta_Q^{\text{lig}} \sim b'_{20}$$

Als Hauptachsensystem zur Festlegung der Potentialkoeffizienten war dasjenige des EFG-Tensors (durch Strich gekennzeichnet) zugrundegelegt worden. Die Energieeigenwerte der drei tiefsten Bahnzustände von Fe^{2+} hängen - siehe vorigen Abschnitt und Anhang I - linear ab von b'_{20} und b_{22}^C . Damit läßt sich b'_{20} als lineare Funktion der Aufspaltungen Δ_1 und Δ_2 darstellen und für Δ_Q^{lig} der Ansatz machen:

$$\text{IV.51} \quad \Delta_Q^{\text{lig}} = a_1 \cdot \Delta_1 + a_2 \cdot \Delta_2 \quad 1)$$

Trägt man also Δ_Q^{lig} auf gegen eine der beiden Variablen, so lassen sich aus dem Kurvenverlauf gewisse Rückschlüsse auf den - vielleicht vorhandenen - funktionalen Zusammenhang zwischen Δ_2 und Δ_1 ziehen. Insbesondere bei Proportionalität ergibt $\Delta_Q^{\text{lig}} = f(\Delta_i)$ eine Gerade.

1) In einem späteren Abschnitt (IV.3.4.3) wird sich zeigen, daß für die speziellen Verhältnisse hier gilt: $a_1 = a_2$.

In Abb.IV.8 sind die experimentellen Ergebnisse für ΔE_Q^{lig} von Tab.IV.10 als Funktion von Δ_1 dargestellt, und in der Tat liegt, in brauchbarer Näherung, ein linearer Zusammenhang vor:

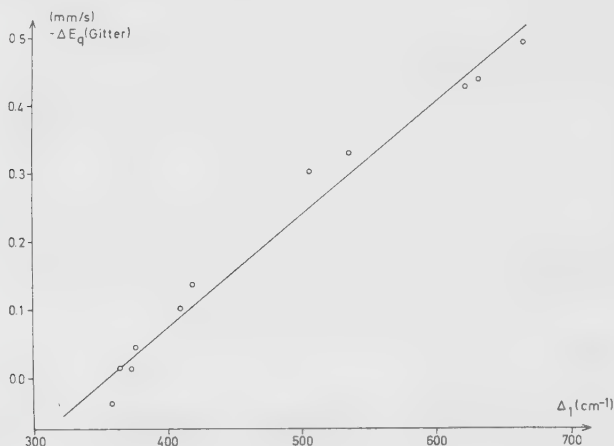


Abb.IV.8 ΔE_Q^{lig} als Funktion von Δ_1 für die verschiedenen Mischkristalle.

Das Ergebnis dieser Betrachtung ist, daß zwischen Δ_1 und Δ_2 ebenfalls, wenigstens in 1. Näherung, eine lineare Abhängigkeit besteht. Änderungen in den Kristallfeldverhältnissen betreffen also in gleicher Weise die rhombischen und die axialen Potentialterme.

Nimmt man die Mittelwerte von Δ_1 und Δ_2 für die Grenzfälle rhombisch ($x=0.01$) - monoklin ($x=0.01, 1.0$) als, wegen ihrer Systematik, vertrauenswürdige Ausgangszahlen, so ergibt sich die folgende "Interpolationsformel"

$$\text{IV.52 } \Delta_2 = 750 + 2.0 \cdot \Delta_1 \quad (\text{cm}^{-1})$$

Damit können im Prinzip nun die Δ_2 -Werte für die übrigen Substanzen korrigiert werden.

Anmerkung II.

Sowohl an $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ als auch an $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ist der Temperaturverlauf von ΔE_Q bereits in zwei früheren Arbeiten gemessen und ausgewertet worden. In seiner weitgehend theoretischen Arbeit über die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung hat Ingalls /59/ auch eine Reihe von Fe^{2+} -Salzen, darunter $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, spektroskopiert, und aus einem Fit über die Meßwerte die Parameter Δ_1 und Δ_2 bestimmt. Seine Zahlenangaben sind $\Delta_1 = 480 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta_2 = 1300 \text{ cm}^{-1}$, in quantitativ schlechter Übereinstimmung mit den hier gefundenen.

Zu noch ungünstigeren Ergebnissen kommt eine Untersuchung am $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, die ebenfalls Ingalls mit einer Reihe von anderen Autoren durchgeführt hat /68/. Die Parameter dort sind $\Delta_1 = 330 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta_2 = 2000 \text{ cm}^{-1}$, d.h. anders als aus den vorliegenden Messungen hervorgeht, zeigen $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ keine mikroskopische Isotypie.

Die Ursachen für diese Diskrepanzen lassen sich sowohl im methodischen als auch im experimentellen Bereich vermuten.

Beide Datensätze wurden mit dem Ausdruck $\Delta E_Q = 4.5 F(\Delta_1, \Delta_2, \lambda = 80, T)$ ausgewertet, wobei F die Temperaturfunktion darstellt, wie sie auch in Abschnitt 3.4.2 zur Anwendung kam¹⁾. Allerdings wurde einmal nur die Reduktion von λ und $\langle r^{-3} \rangle$, nicht aber die vom Bahndrehimpuls $\underline{L}$, durch Kovalenzeffekte berücksichtigt, zum andern ein verschiedener Zahlenwert für $\Delta E_Q \alpha^2$ (4.5 an Stelle von 4.14) gewählt, was sich besonders wegen des Verzichts auf einen Gitterbeitrag zur Quadrupolaufspaltung bemerkbar macht. Zu den Messungen an $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ist außerdem anzuführen, daß a) die Substanz als Mössbauerquelle diente, indem bei der Präparation "normales" $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mit Co^{57} angereichert wurde, und b) der Temperaturverlauf von ΔE_Q auch über $T > 300 \text{ K}$ hinaus beobachtet wurde.

a) hatte zur Folge, daß bei dem Zerfallsprozeß $\text{Co}^{57} \rightarrow \text{Fe}^{57}$ neben

1) Funktion bedeutet hier: Computerprozedur

Fe^{2+} hauptsächlich Fe^{3+} entstand und damit eine erhebliche Störung des Gitters bewirkte. Für $T = 300 \text{ K}$ z.B. wurde gefunden: $\Delta E_{\text{C}}(\text{Fe}^{2+}) = 2.55 \text{ mm/s}$, $\Delta E_{\text{C}}(\text{Fe}^{3+}) = 1.09 \text{ mm/s}$; zum Vergleich $\Delta E_{\text{C}}(\text{Fe}^{2+} \text{ in } \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 3.231 \text{ mm/s}$.

b) führte dazu, daß durch Wasserabgabe niedrigere Hydratstufen entstanden und damit ohnehin keine definierten Ausgangsverhältnisse mehr vorlagen. Die Messungen an $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sind daher zu Vergleichszwecken sicher nicht geeignet.

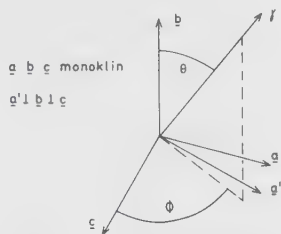
3.4.3 Die Anisotropie der Linienintensitäten von Einkristallen einer monoklinen und einer rhombischen Modifikation.

Wie in der Vorbereitung 3.1.3 erläutert, lassen Messungen an orientierten Einkristallen Rückschlüsse zu auf die relative Lage des EFG-Hauptachsensystems x', y', z' zum Kristall, das Vorzeichen von $V_{zz'}$ und den Asymmetrieparameter η . Derartige Messungen sind bereits durchgeführt worden am monoklinen $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /69/ und sollen hier ergänzt werden durch Messungen an einem $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - Mischkristall rhombischer Struktur /70/.

Die Autoren der Arbeit /69/ haben für 7 verschiedene Beobachtungsrichtungen relativ zum orientierten $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - Einkristall die Quadrupolspektren bei $T = 300 \text{ K}$ aufgenommen und die Intensitätsverhältnisse der beiden Linien gebildet. Als Bezugs - Koordinatensystem wählten sie die orthogonalisierten Kristallachsen $\underline{a'}$, $\underline{b}$, $\underline{c}$, wobei $\underline{b}$ und $\underline{c}$ die "natürlichen" Kristallachsen sind¹⁾ und $\underline{a'}$ einen Winkel von $\chi = 105^\circ 34' - 90^\circ$ mit der dritten Achse $\underline{a}$ einschließt. Die Beobachtungsrichtung der γ - Quanten wird angegeben durch die beiden Polarwinkel Θ und Φ (s. Abb. IV.9).

1) siehe dazu Abschnitt II.1

Abb.IV.9: Fixierung der Beobachtungsrichtung im monoklinen Kristallsystem.



$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ besitzt 4 Fe - Plätze in der Elementarzelle, wovon je zwei äquivalent sind. Unter der Voraussetzung, daß die beiden strukturell verschiedenen Lagen zum gleichen Vorzeichen von $V_{zz'}$ führen, gelten die ursprünglich nur für äquivalente Gitterplätze abgeleiteten Formeln von Abschnitt 3.1.3 auch mit dieser Einschränkung. Die Orientierungen der EFG-Hauptachsensysteme für die beiden Typen von Gitterplätzen¹⁾ ermittelten die Autoren unter Zuhilfenahme von Symmetrieargumenten. Wegen der nur wenig gestörten Oktaederanordnung der Fe^{2+} -Liganden²⁾, nahmen sie an, daß die EFG-Hauptachsen in Richtung der Fe - H_2O - Bindungslängen zu liegen kommen.³⁾ Die entsprechenden Hauptachsensysteme sind dann bis auf Rotationen um 90° , und 180° wegen der Inversionssymmetrie des Problems, festgelegt. Unter diesen Voraussetzungen ergab die Auswertung der Messungen folgende Resultate (für $T = 300 \text{ K}$):

- a) $V_{zz'} > 0$
- b) $\eta \sim 0.1$, für beide Plätze
- c) die Korrespondenz der EFG - Hauptachsen mit den "Symmetrieachsen" der beiden $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ - Oktaeder:

- 1) alle übrigen ergeben sich aus den Symmetrieelementen der Raumgruppe
- 2) herausgelesen aus der Röntgenuntersuchung /6/
- 3) eine ähnliche Symmetrienäherung war auch in Abschnitt IV.3.2 und den folgenden durchgeführt worden

ca) für den Gitterplatz Fe(1)

x'	y'	z'
Fe(1)-O(w3)	Fe(1)-O(w2)	Fe(1)-O(w1)
y	x	z

cb) für den Gitterplatz Fe(2)

x'	y'	z'
Fe(2)-C(w5)	Fe(2)-C(w6)	Fe(2)-C(w4)
y	z	x

Die Koordinatensysteme x, y, z sind die in IV.3.2 definierten.

Die mit diesen Angaben theoretisch berechneten Intensitätsverhältnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten:

Tab.IV.13 Vergleich zwischen experimentellen und theoretischer Intensitätsverhältnissen von Fe in $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /69/.

Θ	0	90	90	90	90	45	45
Φ	0	0	45	90	-45	90	0
I(v>0) exp	0.74	1.00	1.80	1.60	0.78	0.83	0.88
I(v<0) theor	0.72	0.92	1.82	1.57	0.78	1.04	0.80

Die Festlegung des EFG-Hauptachsensystems x',y',z' kann, die genannten Symmetrieverhältnisse für die Komplexmoleküle vorausgesetzt, nach den Ausführungen am Ende von 3.1.3 auch auf anderem Wege erfolgen. Ausgehend von der über das Punktdipolmodell bestimmten Niveaufolge der Elektronenzustände im Koordinatensystem x, y, z des rhombisch gestörten Ligandenoktaeders lassen sich zunächst mit Hilfe der experimentell, oder wenn glaubwürdig auch der über die Modellrechnung bestimmten Niveaufaufspaltungen Δ_1 und Δ_2 die relativen Größen

und Vorzeichen der EFG-Komponenten der $3d$ -Elektronen im Hauptachsensystem x, y, z abschätzen.

Nimmt man die in Kristallfeldnäherung¹⁾ ausgerechneten Formeln IV.17 und setzt die Ergebnisse A_1 und A_2 für $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Tab.IV.10) ein, so erhält man, bis auf konstante Faktoren

Gitterplatz Fe(1):

$$V_{zz}^{\text{val}} \sim 1.96 \quad V_{yy}^{\text{val}} \sim -0.92 \quad V_{xx}^{\text{val}} \sim -1.04$$

Gitterplatz Fe(2):

$$V_{zz}^{\text{val}} \sim -1.04 \quad V_{yy}^{\text{val}} \sim -0.92 \quad V_{xx}^{\text{val}} \sim 1.96$$

Für das "gestrichene" Hauptachsensystem, definiert durch die Konvention $|V_{zz'}| > |V_{yy'}| > |V_{xx'}|$, ergibt sich damit - für beide Plätze gültig:

$$V_{zz'}^{\text{val}} > 0$$

$$\eta^{\text{val}} = 0.06$$

Weiterhin wird sofort die Zuordnung ersichtlich:

Gitterplatz Fe(1):

$$\begin{array}{ccc} x' & y' & z' \\ \updownarrow & \updownarrow & \updownarrow \\ y & x & z \end{array}$$

Gitterplatz Fe(2):

$$\begin{array}{ccc} x' & y' & z' \\ \updownarrow & \updownarrow & \updownarrow \\ y & z & x \end{array}$$

Genau dieses Resultat aber war bei der Auswertung der Intensitätsverhältnisse der Quadrupollinien am $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ herausgekommen²⁾.

1) d.h. ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung

2) die eben getroffenen Aussagen gelten eigentlich nur für V_{ii}^{val} , wegen des dominierenden Einflusses aber auch für den gesamten EFG-Tensor

Die Ergebnisse für das Eisensulfat inspirierten zu dem Versuch, ähnliche Überlegungen auch an einem rhombischen Mischkristall anzustellen. Die Verhältnisse für das rhombische Gitter sind, was die Anzahl unabhängiger Parameter angeht, sogar etwas günstiger als für das monokline, da nur ein Typus von Gitterplatz vorliegt¹⁾.

Wie aus der kristallographischen Beschreibung und den Punktdipolrechnungen hervorging, sind sich die Umgebungen von $\text{Fe}^{2+}(2)$ in $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und von Mg^{2+} in $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in ihrem strukturellen Aufbau sehr ähnlich, während für die Umgebung von $\text{Fe}^{2+}(1)$ nur Analogie in der Raumorientierung besteht. Nach Tab.IV.4 (Abschn.3.2) ist das dem Achsensystem x, y, z (Seite 61) des "Oktaeders" $\text{Fe}(2)(\text{H}_2\text{O})_6$ in $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ geometrisch zugeordnete durch die folgenden Daten gegeben:

x	y	z
Mg-O(w1,4)	Mg-C(w3,6)	Mg-O(w2,5)

Mit $\Delta_1 = 365 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_2 = 1475 \text{ cm}^{-1}$ (Tab.IV.10) und $T = 300 \text{ K}$ lauten die EFG-Komponenten der Elektronenhülle im System x, y, z bis auf einen konstanten Faktor:

Fe in $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:

$$V_{zz}^{\text{val}} \sim -1.18 \quad V_{yy}^{\text{val}} \sim -0.65 \quad V_{xx}^{\text{val}} \sim 1.82$$

im transformierten System x', y', z' gilt dann analog zu $\text{Fe}(2)\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

$$V_{z'z'}^{\text{val}} > 0$$

$$\eta^{\text{val}} = 0.29$$

und

$$\begin{array}{ccc} x' & y' & z' \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ y & z & x \end{array}$$

¹⁾d.n. strukturell ausgezeichneten Typus

Wegen der vier äquivalenten Gitterplätze in der Elementarzelle vereinfacht sich die Formel IV.33 für die Intensitätsverhältnisse erheblich, und man kann schreiben:

$$\frac{I_{v>0}}{I_{v<0}} = \frac{4 \cdot \sqrt{1 + \eta^2/3} + |3K - 1 + \eta K'|}{4 \cdot \sqrt{1 + \eta^2/3} - |3K - 1 + \eta K'|} \quad \text{IV.53}$$

mit $K = \sin^2 \Theta [\cos^2 \phi \cdot z'_a{}^2 + \sin^2 \phi \cdot z'_b{}^2] + \cos^2 \Theta \cdot z'_c{}^2$

und $K' = \sin^2 \Theta [\cos^2 \phi (x'_a{}^2 - y'_a{}^2) + \sin^2 \phi (x'_b{}^2 - y'_b{}^2)] + \cos^2 \Theta (x'_c{}^2 - y'_c{}^2)$

Θ, ϕ sind die Polarwinkel der Beobachtungsrichtung im rhombischen Kristallsystem $\underline{a}, \underline{b}, \underline{c}$. z'_a, z'_b usw. sind die Richtungskosinusse des EFG-Hauptachsensystems zum Kristallsystem.

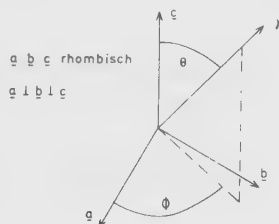


Abb.IV.10: Zur Definition der Polarwinkel Θ, ϕ im rhombischen Kristallsystem.

Vorausgesetzt, daß die EFG-Achsen x', y', z' in der vorhin genannten Weise durch die Mg-H₂O Bindungslängen festgelegt sind, lauten die entsprechenden Richtungskosinusse unter Verwendung der Zahlenangaben von Tab.II.3¹⁾:

1) Lage des Mg(H₂O)₆-Polyeders im Kristall

Tab. IV.14: Richtungskosinusse der hypothetischen EFG-Hauptachsen x', y', z' , bezogen auf das rhombische Kristallsystem von $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>
x'	0.309	0.415	0.855
y'	0.271	0.818	-0.508
z'	-0.918	0.375	0.124

An einem orientierten $\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - Mischkristall, $x \sim 0.08$, wurden Messungen in vier verschiedenen Richtungen vorgenommen. Leider liegen Resultate nur für $T = 4.2 \text{ K}$ vor, so daß bei einem Vergleich etwas Vorsicht angebracht ist. Die Ergebnisse, sowohl die experimentellen als auch die theoretisch berechneten Intensitätsverhältnisse, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tab. IV.15: Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen Intensitätsverhältnissen von Fe in $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.¹⁾

θ	0	90	90	90
ϕ	0	0	45	90
$I(v>0) \text{ exp}$	0.70	1.76	1.16	0.79
$I(v<0) \text{ theor}$	0.67	1.68	1.18	0.70

Man sieht, daß die experimentellen Ergebnisse mit den auf halber Basis ermittelten "Probierdaten" verstanden werden können. Einschränkung muß allerdings gesagt werden, daß die Empfindlichkeit der theoretischen Intensitätsverhältnisse gering ist gegenüber Variationen der Richtungskosinusse von x' und y' sowie des Asymmetrieparameters η .

¹⁾ Bei der Auswertung der experimentellen Daten wurden Polarisations- und Dickeneffekte nicht berücksichtigt.

Ergänzend zu diesen Messungen liegen aber auch bezüglich der EFG-Orientierung wesentlich genauere Auswertungen von Einkristallspektren, entstanden bei äußerem Magnetfeld und 4.2 K, vor /70/. Diese führen auf folgenden Parametersatz:

$$V_{zz'} > 0$$

$$\eta = 0.15$$

Tab.IV.16: Richtungskosinusse der experimentellen EFG-Hauptachsen x', y', z' , bezogen auf das rhombische Kristallsystem von $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾

	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>
x'	0.495	0.488	0.719
y'	0.096	0.792	-0.603
z'	-0.863	0.367	0.346

Ein Vergleich mit Tab.IV.14 zeigt nur geringe Unterschiede, was deutlich wird, wenn man an Stelle der Richtungskosinusse die entsprechenden Winkel aufschreibt:

	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>
x'	(72.0) 60.3	(65.5) 60.8	(31.2) 44.0
y'	(74.3) 84.5	(35.1) 37.6	(120.5) 127.1
z'	(126.7) 149.7	(68.0) 68.5	(82.9) 69.8

Die in Klammern gesetzten Winkel sind die des hypothetischen EFG-Systems, das ja identisch war mit dem Symmetriegerüst des rhombisch verzerrten $\text{mg}-(\text{H}_2\text{O})_6$ Oktaeders in $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

1) Bekannt sind eigentlich nur die Beträge der Richtungskosinusse. Die Wahl des Vorzeichens geschah in Zusammenhang mit Tab.IV.14

Das Ergebnis der Diskussion über die Anisotropie der Linienintensitäten beinhaltet zweierlei Aussagen:

a) Bestätigt wird die in Kapitel IV.1 auf Grund der Anisotropie der g-Faktoren bereits formulierte Behauptung, daß in 1. Näherung von einer lokalen rhombischen Symmetrie der Komplexmoleküle im Kristallgitter gesprochen werden darf.

b) Die Argumentation im Bild des schematisierenden Punkt-Dipol-Modells von Abschnitt IV.3.2 erweist sich als geeignet, die Beschränkung der realen geometrischen Verhältnisse auf die Struktur des Hydrat-Komplexes als gerechtfertigt für eine qualitative Interpretation.

Die experimentellen Resultate der Anisotropiemessungen gestatten nun auch eine umfassendere Behandlung des Gitterbeitrags zur Quadrupolaufspaltung. Zunächst zum Vorzeichen des Gitterbeitrags. Der experimentelle Verlauf der gesamten Quadrupolaufspaltung in Abhängigkeit von der Temperatur wurde genähert durch die theoretische Kurve:

$$\text{IV.41} \quad \Delta E_Q = \left| \Delta E_Q \alpha^2 F \operatorname{sign} V_{zz}^{\text{val}} + \Delta E_Q^{\text{lig}} \right|$$

wobei F die temperaturabhängige Funktion war, die die Eigenschaften der Elektronenhülle enthielt.

ΔE_Q^{lig} wurde als innerhalb einer Meßreihe (gleiche Substanz) konstanter Parameter angenommen.

Wegen IV.41 sind die experimentellen Werte für ΔE_Q^{lig} mit zwei systematischen Mängeln behaftet:

a) Die Unsicherheit im Faktor $\Delta E_Q \alpha^2$ (1) verhindert die Bestimmung der tatsächlichen Größenordnung von ΔE_Q^{lig} .

b) Das Vorzeichen von ΔE_Q^{lig} ist, da nur der Absolutbetrag von ΔE_Q (gesamt) gemessen wird, abhängig von $\operatorname{sign} V_{zz}^{\text{val}}$.

Einigermaßen richtig wiedergegeben werden bei der Auswertung also nur die Absolutbeträge der Differenzen in den Gitterbeiträgen für die verschiedenen Meßreihen, vorausgesetzt $\text{sign} V_{zz'}$ ist überall das gleiche.

Die Auswertung der Einkristallspektren ergab $\text{sign} V_{zz'} > 0$ für das rhombische und monokline Gitter. Damit entspricht das Vorzeichen von ΔE_Q^{lig} dem experimentellen. Da der innerhalb eines empirisch abgesicherten Toleranzbereichs willkürlich gesetzte Faktor $\Delta E_Q^2 = 4.14$ praktisch an der unteren Grenze liegt, verschieben sich die ΔE_Q^{lig} - Werte höchstens zu kleineren hin. Aus den Fitwerten (Tab. IV.10) geht dann eindeutig hervor, daß $\Delta E_Q^{\text{lig}} < 0$ ist.

In der Kristallfeldnäherung ergab sich als theoretischer Ausdruck für ΔE_Q^{lig} :

$$\text{IV.26 } \Delta E_Q^{\text{lig}} = -\frac{1}{2} (1-\gamma_\infty) Q \sqrt{\frac{5}{\pi}} b_{20}' \sqrt{1 + (\eta^{\text{val}})^2/3}$$

mit b_{20}' dem axialem Potentialterm im EFG-Hauptachsensystem x', y', z' .

Nach den Ausführungen von Seite 99 und Seite 100 über die Korrespondenz zwischen Hauptachsensystem x', y', z' und dem "Oktaedersystem" x, y, z für die verschiedenen Umgebungen der Metallionen und mit Hilfe der bekannten Niveaufolge der drei untersten Bahnzustände im System x, y, z (Abschn. IV.3.2) lautet das transformierte Niveauschema in x', y', z' :

Tab. IV.17: Die Darstellungen der drei untersten Elektronenzustände von Fe^{2+} im System x', y', z' .

System	$\text{Fe(1)SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe(2)SC}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$(\text{Fe,Mg})\text{SC}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
(x, y, z)	(B_1, B_2, B_3)	(B_3, B_2, B_1)	(B_3, B_2, B_1)
(x', y', z')	(B_1', B_3', B_2')	(B_1', B_3', B_2')	(B_1', B_3', B_2')

Die Reihenfolge der Darstellungen in den Klammern entspricht, von links nach rechts gelesen, wachsender Energie der zugeordneten Niveaus.

Mit $\Delta_1 = E(B_2^1) - E(B_1^1)$ und $\Delta_2 = E(B_2^2) - E(B_1^2)$, sowie den Formeln für die Energieniveaus von Anhang I folgt für b_{20}^1 :

$$\text{IV. 54} \quad b_{20}^1 \langle r^2 \rangle = \frac{1}{6} \sqrt{\frac{4\pi}{5}} (\Delta_1 + \Delta_2) \text{ und damit}$$

$$\text{IV. 55}^{1)} \quad \Delta E_Q^{\text{lig}} = -\frac{1}{6} (1-\gamma_\infty) Q \frac{(\Delta_1 + \Delta_2)}{\langle r^2 \rangle} \sqrt{1 + (\eta^{\text{val}})^2/3}$$

Da alle auftretenden Faktoren positiv sind, gilt $\Delta E_Q^{\text{lig}} < 0$ in Übereinstimmung mit dem experimentellen Resultat.

Die konstanten Faktoren in Ausdruck IV.55 sind alle bekannt:

$$\begin{aligned} (1 - \gamma_\infty) &= 12. / 59 / \\ Q &= 0.29 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2 / 71 / \\ \langle r^2 \rangle &= 1.4 \cdot a_0^2 / 65 / \\ a_0 &= 0.529 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \end{aligned}$$

Mit diesen Angaben folgt für den Gitterbeitrag zur Quadrupolaufspaltung:

$$\begin{aligned} \text{IV. 56} \quad \Delta E_Q^{\text{lig}} &= -2.656 \cdot 10^{-4} (\Delta_1 + \Delta_2) \quad (\text{mm/s}) \\ \Delta_1, \Delta_2 &\text{ in cm}^{-1}; \end{aligned}$$

Nimmt man die Mittelwerte von Seite 88 für Δ_1 und Δ_2 , so ergeben sich folgende Gitterbeiträge:

$$\text{a) } \text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \quad \text{Me} = \text{Mg, Ni, Zn}; \quad x = 0.01$$

$$\Delta E_Q^{\text{lig}} = -0.49 \text{ mm/s}$$

$$\text{b) } \text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \quad \text{Me} = \text{Co, Fe} \quad x = 0.01, 1.00$$

$$\Delta E_Q^{\text{lig}} = -0.70 \text{ mm/s}$$

1) Gleichung IV.55 liefert den expliziten Zusammenhang zwischen ΔE_Q^{lig} und den Aufspaltungen Δ_1, Δ_2 , wie er pausenweise bereits bei der Diskussion der experimentellen Abhängigkeit $\Delta E_Q^{\text{lig}} = f(\Delta_1)$ verwendet wurde.

Die Differenz zwischen dem monoklinen und dem rhombischen ΔE_Q^{lig} beträgt -0.21 mm/s ; als experimenteller Wert war gefunden worden -0.43 mm/s (TabIV.10), eine um einen Faktor 2 größere Zahl als die theoretisch abgeschätzte. Eine bessere Übereinstimmung zu erzielen, dürfte allerdings im Rahmen dieses einfachen Kristallfeldmodells nicht möglich sein.

Besonders auf eine Problematik muß hingewiesen werden. Die Größenordnung der kalkulierten Gitterbeiträge ($> 0.5 \text{ mm/s}$)¹⁾ steht in krassem Widerspruch zu Angaben, wie sie in der Literatur, z.B. bei /56/, für $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und ähnliche Hydrat-Komplex-Verbindungen vorzufinden sind. Dort liegen üblicherweise die Werte in einem Bereich von $< 0.2 \text{ mm/s}$. Allerdings sind auch diese Zahlen nur Ergebnisse von Modellrechnungen, da experimentelle Absolutwerte von Gitterbeiträgen zur Quadrupolaufspaltung nicht vorzuliegen scheinen. Statt dessen wird im allgemeinen, wegen des "geringen" Einflusses, auf eine explizite Berücksichtigung von ΔE_Q^{lig} verzichtet.²⁾

Die üblichen Modellrechnungen gehen aus von einem Ansatz, ähnlich dem hier zur Abschätzung verwendeten, nur daß nicht die empirischen Parameter Δ_1 und Δ_2 , sondern aus Punktladungs- (oder dipol) Modellen berechnete Energiewerte verwendet werden. In Abschnitt IV.3.2 hatte sich gezeigt, daß derartige Rechnungen um einen Faktor 3.5 zu kleine Aufspaltungen in den Elektronenniveaus liefern, was im Rahmen der Kristallfeldtheorie allein nicht mehr zu verstehen war. Die mit Hilfe der empirischen Parameter Δ_1 und Δ_2 ermittelten Gitterbeiträge enthalten diesen Faktor, d.h. in einem rein elektrostatischen Modell käme heraus: $\Delta E_Q^{\text{lig}}(\text{rhombisch}) \sim -0.14 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q^{\text{lig}}(\text{monoklin}) \sim -0.20 \text{ mm/s}$ und als Differenz $\sim -0.06 \text{ mm/s}$. Die Absolutwerte von ΔE_Q^{lig} entsprächen den Literaturangaben, führen aber, bezogen auf die gefitteten Ergebnisse, auf viel zu kleine Differenzbeträge. Der physikalische Widerspruch wird also nur verlagert.

- 1) die, wegen der experimentellen Zahlen, als realistisch erscheint
- 2) s.a. Bemerkung auf Seite 84. Verzichtet man auf den Gitterbeitrag, so ist $\Delta E_Q \alpha^2 = \Delta E_Q / F$.

IV.4 Ein einfaches thermodynamisches Modell

Bei der anschaulichen Formulierung der theoretischen Grundlagen des statischen Jahn-Teller-Effekts in Kapitel III.2.2 war als Triebkraft dieses Mechanismus herausgestellt worden die durch Aufspaltung entarteter Elektronenniveaus infolge Symmetrierniedrigung der Ligandenanordnung bewirkte energetische Absenkung des elektronischen Grundzustands.

Ohne näher auf quantitative Überlegungen bezogen zu sein, fand dieses Argument Eingang in die Diskussion um die bei der Mischkristallbildung auftretenden Effekte wie Mischungslücke, Destabilisierung der Fremdionen im Wirtsgitter usw.

Das vorhandene Datenmaterial gestattet es aber, genauere Aussagen herbeizuführen über die energetischen Änderungen und die damit verbundenen thermodynamischen Konsequenzen. Inspiriert wird der Versuch einer quantitativen Beschreibung vor allem durch die Korrelation zwischen dem Sprung der Quadrupolaufspaltung, oder hier äquivalent: der Kristallfeldparameter Δ_1, Δ_2 an den Mischphasenbereichsgrenzen und der Breite der Mischungslücke.

Die energetischen Änderungen in den 3d-Orbitalen des Fe^{2+} -Ions lassen sich direkt mit Hilfe von Δ_1 und Δ_2 abschätzen. Zunächst gilt für die Absenkung des Grundzustands gegenüber dem Schwerpunkt des Γ_{2g} - Multipletts in reiner Kristallfeldnäherung, d.h. ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung, folgende Beziehung:

$$\text{IV.57} \quad \delta E = -(\Delta_1 + \Delta_2)/3$$

Nimmt man weiterhin an, daß beim Einbau in das Wirtsgitter der Niveauschwerpunkt unverändert bleibt¹⁾, so ist die elektronische Energieänderung gegeben durch die Variationen von Δ_1 und Δ_2 . In Abschnitt IV.3.4.2 Seite 94 war aus dem

1) d.h. die kubischen Anteile des Kristallfelds sich nicht ändern

Verlauf des Gitterbeitrags ΔE_Q^{lig} in Abhängigkeit von Δ_1 für die verschiedenen Mischkristalle auf folgenden empirischen Zusammenhang geschlossen worden:

$$IV.52 \quad \Delta_2 \approx 750 + 2.0 \Delta_1 \quad (cm^{-1})$$

Damit aber ist die Änderung von δE für 2 Phasen I, II :

$$IV.58 \quad \delta E(I) - \delta E(II) \approx \Delta_1(II) - \Delta_1(I)$$

Setzt man die beiden Durchschnitts-Zahlenwerte von Seite 88 für Fe^{2+} in $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ und $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ einerseits und Fe^{2+} in $MeSO_4 \cdot 7H_2O$ (Me= Mg, Ni, Zn) andererseits in diese Formel ein, so ist die mittlere elektronische Destabilisierungsenergie für Fe^{2+} im rhombischen Gitter (bei kleinen Konzentrationen):

$$\delta E(\text{rhombisch}) - \delta E(\text{monoklin}) = 270 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 3.25 \text{ kJ/Mol}$$

Bezogen auf die gesamte Bindungsenergie des Ion- $(H_2O)_6$ -Komplexmoleküls von $\sim 1500 \text{ kJ/Mol}$ sind das weniger als 0.3%!

Ungeachtet der - verglichen mit der Bindungsenergie - geringen Größe der Änderung im elektronischen Energieniveauschema ergeben sich weitreichende Konsequenzen für die Mischkristallbildung, die in einem einfachen thermodynamischen Modell beschrieben werden sollen. Ausgangspunkt der folgenden Überlegungen ist die Erscheinung der Mischungslücke bei den homöomorph mischbaren Verbindungsreihen. Wie in Kapitel II.3 berichtet, sind homogene Mischkristalle innerhalb dieses Konzentrationsbereichs bei $T \sim 300 \text{ K}$ und Atmosphärendruck nicht darstellbar; man erhält statt dessen ein Gemenge aus 2 strukturell verschiedenen Mischphasen, deren Zusammensetzungen die Grenzen der Mischungslücken definieren.

Als äußere Variable bei der Kristallisation sind vorgegeben: die Temperatur T, der Druck p und die Teilchenzahlen der einzelnen Komponenten im Gesamtsystem der beiden festen Phasen. Unter diesen Voraussetzungen lautet die Bedingung für das thermodynamische Gleichgewicht des Systems:

Die freie Enthalpie $G = U - T S + p V$ muß minimal sein gegenüber virtuellen Änderungen der Teilchenzahlen innerhalb der beiden Phasen¹⁾.

Da die Volumina beider Mischkristallformen bei gleicher Teilchenzahl nicht merklich voneinander abweichen, ist es erlaubt, an Stelle der freien Enthalpie G als Zustandsfunktion die etwas bequemer zu handhabende freie Energie $F = U - T S$ einzuführen²⁾.

Die Größe F setzt sich additiv zusammen aus den freien Energien der einzelnen Phasen, d.h. $F = F_1 + F_2$, wobei der Index die Phase kennzeichnet. Sei n_i die Anzahl der Metallionen in der Phase i und x_i der Molenbruch einer der beiden Komponenten. Dann muß stets gelten:

$$\begin{aligned} \text{IV.59} \quad n_1 + n_2 &= n \\ n_1 x_1 + n_2 x_2 &= n \cdot x \end{aligned}$$

wenn n und $n \cdot x$ fest vorgegeben sind.

Die Forderung nach Phasengleichgewicht lautet dann:

Die freie Energie F muß minimal sein gegenüber Variationen der Größen n_i und x_i , $i = 1, 2$, unter den Nebenbedingungen IV.59.³⁾ Um dieses Extremwertproblem explizit lösen zu können, müssen die Abhängigkeiten der Zustandsfunktionen F_i von Teilchenzahl n_i und Zusammensetzung bekannt sein.

Der Zugang zu einer quantitativen Formulierung erfolgt über einen einfachen statistischen Ansatz /72/, /73/, der ausgeht von dem klassischen Zustandsintegral $Z(T, V, N)$ für ein zu - nächst beliebiges System, bestehend aus N Teilchen:

$$\text{IV.60} \quad Z = \int e^{-E(p,q)/kT} d\Gamma \quad /74/$$

$E(p, q)$ ist die Summe aus kinetischer und potentieller Energie:

- 1) Von einem Einfluß der Lösung auf das Phasengleichgewicht wird abgesehen
- 2) d.h. an Stelle p wird V als äußere Variable angesetzt
- 3) da die Anzahl der übrigen Atome im Kristall proportional ist zu n_i , genügt diese Wahl der Variablen

$$\text{IV.61} \quad \mathcal{E}(p, q) = \frac{1}{2} \sum_k \frac{p_k^2}{m_k} + V(\dots q_k \dots)$$

k durchläuft die Zahlenwerte $1 \dots 3N$.

$d\Gamma$ ist das durch h^{3N} dividierte Volumenelement des $3N$ -dimensionalen Phasenraums:

$$\text{IV.62} \quad d\Gamma = 1/h^{3N} \prod_k dp_k dq_k$$

Integriert wird in IV.60 über alle Gebiete des Phasenraums, die physikalisch verschiedenen Zuständen des Systems entsprechen. Speziell im Festkörper nun kann man davon ausgehen, daß sich jedes Atom in der Nähe eines bestimmten Gitterpunkts befindet. Die Integration über die entsprechenden Koordinaten erstreckt sich daher nur über ein kleines Gebiet um diesen Punkt /74/. Um alle physikalisch verschiedenen Mikrozustände zu erfassen, sind aber zusätzliche geometrische Konfigurationen zu berücksichtigen, wie sie in einem Mischkristall z.B. auftreten können. Gleichung IV.60 lautet also für einen Festkörper:

$$\text{IV.63} \quad Z = \sum_{\text{versch. Konfig.}} \int e^{-\mathcal{E}/kT} d\Gamma$$

wobei der Strich anzeigt, daß nur über einen kleinen Bereich um die Gleichgewichtslagen zu integrieren ist.

Entwickelt man $\mathcal{E}(p, q)$ nach kleinen Auslenkungen um die Ruhelagen, so läßt sich der statische Anteil V_0 der Bindungsenergie abseparieren und das Integral enthält nur mehr die Energie der Gitterschwingungen $\mathcal{E}_{\text{dyn}}$:

$$\text{IV.64} \quad Z = \sum_{\text{Konf.}} e^{-V_0/kT} \int e^{-\mathcal{E}_{\text{dyn}}/kT} d\Gamma$$

Zur weiteren Diskussion von Gl.IV.64 werden nun, unter Bezugnahme auf die vorliegenden realen Mischkristallsysteme, einige Vereinfachungen vorgenommen. Zunächst wird unterstellt, daß $\mathcal{E}_{\text{dyn}}$, bei gleicher Teilchenzahl N , denselben Wert ergibt

für die verschiedenen Mischkristallsysteme, d.h. unabhängig ist von Konzentration und Konfiguration. Unter dieser Voraussetzung läßt sich das Integral vor die Summe ziehen:

$$\text{IV.65} \quad Z = Z_{\text{dyn}}(N, T, V) \cdot \sum_{\text{Konf.}} e^{-V_0/kT}$$

$$Z_{\text{dyn}} = \int e^{-E_{\text{dyn}}/kT} d\Gamma$$

Als weitere Einschränkung wird angenommen, daß die Verteilung der Metallkationen in den einzelnen Mischphasen auf die entsprechenden Gitterplätze statistisch erfolgt, d.h. auch V_0 unabhängig ist von der speziellen Konfiguration (nicht aber von der Zusammensetzung):

$$\text{IV.66} \quad Z = Z_{\text{dyn}} g(n, x) e^{-V_0/kT}$$

$$g(n, x) = \frac{n!}{(nx)!(n-nx)!}$$

Für die statische Energie $V_0(n, x)$ wird folgender Ansatz gemacht:

$$\text{IV.67} \quad V_0 = n(x \cdot V_x + (1-x) \cdot V_{1-x} + V(\text{Rest}))$$

wobei $V(\text{Rest})$ die Energie der $r-1$ "übriggebliebenen" Atome ist, mit r = Anzahl der Atome in der Formeleinheit.

Sowohl V_x als auch V_{1-x} können zunächst noch abhängig sein von x .

Aus dem Zustandsintegral Z läßt sich die freie Energie F berechnen:

$$\text{IV.68} \quad F = -kT \ln Z$$

IV.66, 67 eingesetzt:

$$\text{IV.69} \quad F = -kT \ln Z_{\text{dyn}} - kT \ln g + n(xV_x + (1-x)V_{1-x}) + nV(\text{Rest})$$

Für hohe Temperaturen ist $\ln Z_{\text{dyn}}$ näherungsweise proportional zu $3N = 3n \cdot r$, d.h.:

$$\text{IV.70} \quad \ln Z_{\text{dyn}} = n \cdot r \cdot Y(T) \quad T \gg \frac{\hbar \cdot u}{a} \quad //14/$$

u = Schallgeschwindigkeit
 a = Gitterkonstante

$\ln g$ läßt sich mit Hilfe der Stirlingschen Näherungsformel auswerten:

$$\text{IV.71} \quad \ln g \approx -nx \cdot \ln x - n(1-x) \cdot \ln(1-x)$$

damit folgt schließlich aus IV.69:

$$\text{IV.72} \quad F = n kT \left[-rY(T) + x \cdot \ln x + (1-x) \ln(1-x) + xV_x/kT + (1-x)V_{1-x}/kT + V(\text{Rest})/kT \right]$$

Die gesamte freie Energie der beiden Mischphasen in Koexistenz ist dann:

$$\text{IV.73} \quad F = n_1 \cdot f_1 + n_2 \cdot f_2$$

wobei 1, 2 wieder die jeweilige Phase indiziert und die molekularen freien Energien f_1 , f_2 durch die entsprechenden Klammerausdrücke von IV.72, multipliziert mit kT , gegeben sind.

Wie auf Seite 110 beschrieben, ist F zu minimalisieren unter den Nebenbedingungen IV.59. Über die Methode der Lagrangeschen Parameter führt das auf die beiden Gleichungen //12/:

$$\text{IV.74} \quad \frac{\partial f_1}{\partial x_1} = \frac{\partial f_2}{\partial x_2}$$

$$(f_1 - f_2) = \frac{\partial f_1}{\partial x_1} (x_1 - x_2)$$

Setzt man die entsprechenden Ausdrücke ein, so treten unter anderem Ableitungen $\partial V_x^i / \partial x_i$, $\partial V_{1-x}^i / \partial x_i$ auf.

Aus dem Verlauf der Quadrupolaufspaltung und der Linienbreite in der Nähe der Phasenbereichsgrenzen geht hervor, daß sich innerhalb dieser Konzentrationsgebiete die Umgebung der Metallkationen im jeweiligen Gitter nicht mehr wesentlich ändern kann, die statischen Energien V_x^i und V_{1-x}^i als konstant angesehen werden dürfen. Das heißt aber: die Ableitungen werden null. Schließlich wird noch vorausgesetzt, daß die Gleichung gilt: $V^1(\text{Rest}) - V^2(\text{Rest}) = 0$, was bedeutet, daß die übrigen Gitterbausteine in beiden Phasen die gleiche Energie besitzen.

Unter diesen Einschränkungen ergeben sich aus dem Gleichungssystem IV.74 folgende einfache Beziehungen zwischen den Grenzkonzentrationen der Mischungslücke und den statischen Energiedifferenzen der zwei Komponenten in beiden Phasen:

$$\begin{aligned} \text{IV.75} \quad \ln \frac{x_1}{x_2} &= \frac{V_x^2 - V_x^1}{kT} \\ \ln \frac{(1-x_1)}{(1-x_2)} &= \frac{V_{1-x}^2 - V_{1-x}^1}{kT} \end{aligned}$$

x_i = Konzentration einer der beiden Komponente an der Bereichsgrenze der Mischphase $i = 1, 2$

V_x^i = statische Energie der Komponente mit der Konzentration x_i

Sei jetzt: $x_i = x_i(\text{Fe}^{2+})$ bzw. $1-x_i = x_i(\text{Me}^{2+})$

Für die Systeme $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}$) sind die Grenzkonzentrationen x_i bekannt (Tab.II.4) Aus diesen lassen sich jetzt mit Hilfe der Gleichungen IV.75 die atomaren Energiedifferenzen der Metallionen in den beiden Mischphasen entsprechender Zusammensetzung ausrechnen. Sei $i=1$ die Phase rhombischer Struktur, $i=2$ die monokline. Dann ergeben sich für $T = 300 \text{ K}$ (Temperatur, bei der die Mischkristalle hergestellt wurden) folgende Energien:

Tab.IV.18: thermodynamische Energiedifferenzen der Metallionen an den Phasenbereichsgrenzen

Me	x_1	x_2	$V_x^1 - V_x^2$	$V_{1-x}^1 - V_{1-x}^2$	x_1	$\delta E_1 - \delta E_2$
Mg	0.10	0.47	325	-111	0.08	307
Ni	0.19	0.54	219	-119	0.16	256
Zn	0.55	0.63	29	- 41	0.17	155

alle Energieangaben in cm^{-1}

Den thermodynamischen Werten zum Vergleich gegenübergestellt sind die aus den Mössbauerspektren ermittelten Energieänderungen des elektronischen Grundzustands bei festgehaltenem Triplet-Schwerpunkt. Sie wurden mit Hilfe von Formel IV.58 errechnet aus den Kristallfeldaufspaltungen Δ_1 von Fe^{2+} im rhombischen Mischkristall der Zusammensetzung x_1 und im reinen Eisensulfat.¹⁾

Zunächst fällt auf, daß, verglichen mit $V_x^1 - V_x^2$, beide energetische Angaben sowohl in der Größenordnung als auch in ihrer Systematik übereinstimmen. Der elektronische Wert für $(\text{Fe,Zn})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ist zwar erheblich größer als der entsprechende Vergleichswert, bezieht sich allerdings auch auf eine Zusammensetzung des Mischkristalls, die ein ganzes Stück vor der Mischungslücke liegt. Aus dem Verlauf $\Delta E_Q(x)$ für dieses System (Abb.IV.5) geht weiterhin hervor, daß für $x = x_1 = 0.55$ gilt: $\Delta E_Q(x_1) \approx \Delta E_Q(x=1.0)$, d.h. die Parameter Δ_1 und Δ_2 nicht wesentlich differieren können für die beiden Grenzphasen.

Die Übereinstimmung in den Absolutbeträgen der Vergleichswerte berechtigt allerdings nicht dazu, die Destabilisierung auf die Verschiebung der Elektronenenergieniveaus allein zurückzuführen. Abgesehen von den bei der Abschätzung durchgeführ-

1) Der Wert für reines $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ entspricht dem bei der Konzentration x_2

ten methodischen Näherungen, blieb die infolge elastischer Verzerrung der Molekülkonfiguration unterschiedliche Ion-Ligand-Wechselwirkung in den einzelnen Wirtsgittern unberücksichtigt. Gerade dieser Effekt wird aber offensichtlich, wenn man die thermodynamischen Energieabsenkungen $-(V_{1-x}^1 - V_{1-x}^2)$ der kugelsymmetrischen Ionen Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} im monoklinen Gitter betrachtet. Bei diesen Ionen sind, in erster Näherung, elektronische Einflüsse zu vernachlässigen, so daß die Energiedifferenzen aus der veränderten Ion-Ligand Wechselwirkung herühren. Die Ergebnisse für das Fe^{2+} - Ion wären daher, wenn man vom Einfluß unterschiedlicher Ionenradien absieht, um diese Angaben zu korrigieren.

Kapitel V. Gitterkräfte. Spektroskopie der Kristallschwingungen.

Bei der experimentellen Beantwortung der im Zusammenhang mit der Mischkristallbildung aufgeworfenen Frage nach den durch die Substitution der Metallkationen in den einzelnen Kristallgittern hervorgerufenen Störeffekten ergaben sich Aussagen, die es für notwendig erscheinen ließen, weitere empirische Daten über physikalische Eigenschaften der betrachteten Systeme in die Diskussion zu bringen. Im wesentlichen angesprochen damit ist das unverstanden gebliebene Phänomen der trotz strukturell gleicher Ausgangsbedingungen unterschiedlichen Stabilisierung der Fe^{2+} - Ionen in den rhombischen Gastgittern der Verbindungen $\text{MeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}$. Wie der Verlauf von Quadrupolaufspaltung und Linienbreite bei den Mössbauer-effektmessungen in Abhängigkeit der Zusammensetzung für die verschiedenen Mischkristallsysteme ergab, war die Störwirkung von Fe^{2+} in $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ am deutlichsten ausgeprägt, die Wiederherstellung der Gleichgewichtskonfiguration nahezu erfolgreich. Für Fe^{2+} in Magnesium- und Nickelsulfat dagegen zeigte sich, in quantitativ vergleichbarem Umfang, nur geringer Störeinfluß der Fremdatome.

In einer etwas genaueren Sprache hatte diese Formulierung Eingang in die thermodynamischen Überlegungen des letzten Abschnitts von Kapitel IV gefunden, wo der zunächst nur qualitative Aspekt des energetischen Arguments eine reale Bedeutung erhielt.

Als Ursache der herausgestellten Erscheinungen waren unterschiedliche Bindungskräfte in den diversen Kristallgittern vermutet worden. Ziel dieses Kapitels ist es nun, an Hand von Gitterspektren und elastischen Daten detaillierte Auskünfte über die in den Gittern der Heptahydratsulfate wirkenden Kräfte zu gewinnen.

V.1 Überblick

Die theoretische Behandlung eines endlichen, aus N Elementarzellen und s Basisatome pro Zelle aufgebauten Raumgitters zeigt, daß $3N$ s verschiedene Schwingungszustände mit Eigenfrequenzen ω möglich sind. Besitzt das Gitter insbesondere Translationssymmetrie, so sind die Eigenschwingungen abzählbar nach den Wellenzahlvektoren $\underline{q}$ ebener Wellen. Die Auswahl der $\underline{q}$ ist dabei beschränkt auf die 1.Brillouinzone des reziproken Gitters und enthält, wegen der periodischen Randbedingungen, N erlaubte Werte. Zu jedem $\underline{q}$ - Wert gibt also $3s$ unabhängige Zustände. Die Eigenfrequenzen ω sind dann gegeben durch $3s$ Dispersionskurven $\omega_{\underline{q}\sigma} = \omega_{\sigma}(\underline{q})$, $\sigma = 1 \dots 3s$. Drei dieser Frequenzzweige, die mit $\omega = 0$ für $\underline{q} = 0$ beginnen, heißen akustisch und entsprechen für kleine $\underline{q}$ dem elastischen Grenzfall; die anderen $3(s-1)$ Zweige werden optisch genannt.

Für einen Großteil der Heptahydratsulfate liegen vor: Infrarot- und Ramanspektren sowie Messungen von Schallgeschwindigkeiten in verschiedenen Ausbreitungsrichtungen. Daneben geben die Intensitäten der bei den Mössbauereffektmessungen beobachteten Strahlungsübergänge Auskunft über die Gitterdynamik, genauer : die mittleren Auslenkungsquadrate der Strahlung absorbierenden Fe^{57} - Isotope. Insbesondere die letztgenannte Information ist interessant, da sie die durch die Substitution bewirkten Änderungen in der Bindung des $\text{Fe-H}_2\text{O}$ Komplexes an das Kristallgitter beschreibt.

V.2 Die optischen Spektren

Die Elementarzelle der Heptahydratsulfate enthält 4 Moleküleinheiten $\text{MeSC}_4\text{H}_2\text{O}$, also insgesamt $4 \cdot 27 = 108$ Atome. Zu erwarten sind daher $3 \cdot 108 = 324$ Dispersionszweige, 321 davon optische. Diese verhältnismäßig große Anzahl an Freiheitsgraden läßt sich für $\underline{q} = 0$ wegen der zu abgeschlossenen

Baueinheiten zusammengefaßten Atome der Zelle aufteilen nach Schwingungsformen /75/:

a) äußere Schwingungen : diese umfassen die Freiheitsgrade der als starr angenommenen SO_4 - Tetraeder, $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6$ - Oktaeder und isolierten Wassermoleküln. Dabei ist zu beachten, daß die "starren" Moleküle zu Librationsschwingungen fähig sind, also zusätzliche Freiheitsgrade auftreten¹⁾. Insgesamt ergeben sich $3 \cdot 4 \cdot 6 = 72$ Freiheitsgrade.

b) innere Schwingungen der vier Hydrat-Oktaeder: einschließlich der Translations- und Librationsbewegungen der im Oktaeder gebundenen H_2O -Moleküle $4 \cdot 33 = 132$ Freiheitsgrade.

c) innere Schwingungen der vier Sulfat-Tetraeder: $4 \cdot 9 = 36$ Freiheitsgrade.

d) innere Schwingungen der $4 \cdot 7 = 28$ Kristallwässer: $3 \cdot 28 = 84$ Freiheitsgrade.

Die Schwingungsformen der einzelnen Baugruppen lassen sich weiterhin - näherungsweise - klassifizieren nach den Symmetrietyphen der freien Moleküle, so z.B. für den $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6$ - Oktaeder nach den Darstellungen der kubischen Gruppe O_h .

Die hier angeführte Schematisierung ist streng gesehen natürlich nicht korrekt, da infolge der Kopplung der einzelnen Bausteine die isolierten Schwingungsformen die tatsächliche Dynamik im Gitter nur näherungsweise beschreiben können. Exakt ist dagegen die Klassifikation nach den irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe der Einheitszelle: bei den rhombischen Kristallen sind dies die Darstellungen A , B_1 , B_2 , B_3 - entsprechend 4 äquivalenten Gitterplätzen -; bei den monoklinen A_g , B_g , A_u , B_u .

Die Resultate einer Auswahl neuerer Arbeiten über die Gitterdynamik in den Verbindungen $\text{MeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Co}$ ergeben folgendes Bild /75...78/:

1) pro Molekül sind es daher insgesamt 6

V.2.1 Generelle Struktur der Schwingungsformen

50....175 cm ⁻¹	äußere Schwingungen	
200....400 cm ⁻¹	innere	von Me(H ₂ O) ₆
450...1150 cm ⁻¹	"	von SO ₄
3000...3500 cm ⁻¹	"	von H ₂ O

Die Zahlenangaben sind nur ungefähr, wobei die Zuordnungen nicht völlig scharf festgelegt werden können. So wurde z.B. als Wellenzahl der $\nu_4(\text{F}_{2u})$ - Schwingung des Hydratoktaeders der Wert 134 cm⁻¹ gemessen /78/, in der Größenordnung also innerhalb des Bereichs der äußeren Schwingungen.

Die Aufeinanderfolge der einzelnen Frequenzen erfolgt sehr dicht, zum Teil in diffusen Banden.

Die durch die Kopplung homologer Atome - d.h. Atomen auf äquivalenten Gitterplätzen - zustande gekommenen Schwingungsformen (Resonanzaufspaltung) erweisen sich beim MgSO₄·7H₂O, wo sie einzeln experimentell unterschieden wurden /75/, /76/, als wenig unterschiedlich in den Eigenfrequenzen. So ergeben sich beispielsweise folgende Frequenzen für die transversalen Triplet-Schwingungen $\nu_4(\text{F}_2)$ der 4 SO₄⁻ Moleküle /76/:

Tab.V.1: Wellenzahlen der $\nu_4(\text{F}_2)$ - Schwingungen der SO₄-Tetraeder in MgSO₄·7H₂O

Darstellung	A	B ₁ (z)	B ₂ (y)	B ₃ (x)
	1065	1078	1062	1075
$\nu_4(\text{F}_2)$	1100	----	1096	1121
cm ⁻¹	1136	1148	1146	1150

Das Gruppensymbol gibt das Transformationsverhalten der entsprechenden Eigenschwingung wieder. (x,y,z) parallel zu den zweizähligen Kristallachsen.

V.2.2 Vergleiche zwischen den einzelnen Verbindungen

/77/ hat für die vier Substanzen $\text{MeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Co}$ Ramanspektren unter gleichen Bedingungen aufgenommen und die Ergebnisse, soweit eine Zuordnung der einzelnen Linien möglich war, tabellarisch gegenübergestellt. Dabei zeigt es sich, daß, bis auf den Bereich der Oktaeder-Schwingungen, der allerdings nur unvollständig wiedergegeben ist, keine signifikanten Unterschiede in den verglichenen Spektren zu finden sind. Die Variationen einzelner Frequenzen erfolgen - bis etwa 700 cm^{-1} - statistisch mit $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$, werden also wahrscheinlich durch die Experimentierungenauigkeit bestimmt sein. Die Unsicherheit für den unteren Frequenzbereich der äußeren Gitterschwingungen ($\sim 50 \text{ cm}^{-1}$) beträgt damit ungefähr 10 %. Im Bereich der inneren Schwingungen der Sulfationen und bei den H_2O -Banden gehen die Frequenzunterschiede auf zum Teil unter 1 %, bezogen auf die gemessene Linie, zurück: hier werden die einzelnen Spektren tatsächlich identisch, die Kopplung der inneren Schwingungsformen an die des Gitters praktisch vernachlässigbar.

Tab.V.2: Ausschnitt aus der Gegenüberstellung experimenteller Eigenfrequenzen für die Verbindungen $\text{MeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Co}$; nach /77/

Zuordnung	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
äußere Schwingungen	72	74	72	75
	155	150		159
	253	251		247
SO_4	444	442	442	446
	986	986	987	978
H_2O	3436	3440	3440	3451

alle Frequenzen in cm^{-1}

V.2.3 Die inneren Schwingungen der Metall-Hydrat-Komplexe

Wie bereits angedeutet, sind individuelle Kennzeichen in den Schwingungsspektren deutlich sichtbar im Bereich der Oktaeder-schwingungen. Vor allem die vollsymmetrische A_1 - Schwingung des Komplexes¹⁾ läßt sich unter Einbeziehung der Polarisation des gestreuten Raman-Lichts²⁾ leicht identifizieren, so daß eine eindeutige Zuordnung beim Vergleich erfolgen kann. Die anderen Schwingungen des Oktaeders können dann, zum Teil mit Hilfe theoretischer Überlegungen, in den experimentellen Spektren nachgewiesen werden.

In /79/ sind eine Reihe von Meßergebnissen und theoretischen Abschätzungen solcher Eigenfrequenzen unter anderem auch für die Heptahydratsulfate mit Mg, Ni, Zn, Co als Kationen zusammengetragen. Die experimentellen Werte speziell für die A_1 -Schwingung in diesen Verbindungen lauten:

Tab.V.3: Eigenfrequenzen der A_1 - Schwingung der Metall-Hydrat-Oktaeder in $\text{MeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Me= Mg, Ni, Zn, Co /79/; in cm^{-1}

Me	Mg	Ni	Zn	Co
$\nu_1(A_1)$	370	402	394	380

Die entsprechenden Resultate für in den Gitterdimensionen ähnliche Verbindungen wie $\text{K}_2\text{Me}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{Me}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ differieren um weniger als 2 % gegenüber den Angaben für die Heptahydratsulfate, zeigen also einen geringen Einfluß des "Restgitters" auf die Eigenschwingungen des Komplexmoleküls.

Aus den genannten Frequenzen lassen sich Kraftkonstanten ermitteln /80,81,82/ und damit Aussagen über die Bindungsverhältnisse im Komplex erzielen. Insbesondere für die A_1 - Schwingung lautet die Potentialentwicklung einfach:

1) der Komplex wird als isoliertes Molekül in oktaedrischer Symmetrienäherung verstanden

2) für Infrarotspektroskopie ist diese Schwingung inaktiv

$$V.1 \quad V(r) = V(r_0) + \frac{1}{2} f \Delta r^2$$

$$r = r_0 + \Delta r,$$

r_0 = Gleichgewichtsabstand Me - (H₂O)

Zwischen der Wellenzahl $\nu_1(A_1)$ und f besteht dann der Zusammenhang:

$$V.2 \quad 4\pi^2 c^2 \nu_1^2 = \frac{1}{6} f (m_{H_2O})^{-1}$$

mit c = Lichtgeschwindigkeit und m_{H_2O} = Masse des H₂O-Moleküls

Analog zu den Bindungsenergien der Metall-Hydrat-Komplexe (Kapitel III.2) lassen sich die Kraftkonstanten im Prinzip auch aus einem einfachen Ion - Dipol - Modell für den Oktaeder herleiten. Die Abstandsabhängigkeit des entsprechenden Wechselwirkungspotentials war (Formel III.6) in guter Näherung:

$$V(r) \sim r^{-2} \text{ und damit}$$

$$V.3 \quad f = \frac{d^2 V}{dr^2} \sim r^{-4}$$

Die theoretischen Bindungsenergien waren verglichen worden mit den experimentellen Hydratationsenthalpien ΔH . Bildet man daher das Verhältnis $(\Delta H)^2/f$, so muß wegen $\Delta H \sim V(r) \sim r^{-2}$ eine im wesentlichen konstante Größe resultieren :

Tab.V.4: Zusammenhang zwischen den Kraftkonstanten f der A₁- Schwingungen und den Hydratationsenthalpien ΔH

Me	Mg	Ni	Zn	Co
$f \cdot L \cdot 10^{-21}$ [J/(Mol·m ²)]	5.251	6.266	5.919	6.000
$-\Delta H \cdot 10^{-6}$ [J/Mol] /21/	1.941	2.121	2.059	2.079
$(\Delta H)^2/(fL) 10^9$ [Jm ² /Mol]	0.717	0.718	0.716	0.720

Die Tabelle zeigt, daß eine solche Korrelation zwischen den Hydratationsenthalpien der einzelnen Metallionen und den Bindungsstärken, ausgedrückt durch die Kraftkonstanten $f \cdot L$ ($L = 0.023 \cdot 10^{23} \text{ Mol}^{-1}$), existiert. Die Unterschiede in den A_1 -Oktaeder-Eigenfrequenzen für die vier untersuchten Verbindungen sind damit im wesentlichen zurückgeführt auf die konkrete Individualität der Metallionen, d.h. speziell den Ionenradius¹⁾.

V.3 Elastische Wellen

Neben Raman- und Infrarotspektren an den verschiedenen Heptahydraten, mit deren Hilfe -zum Teil wenigstens- die optischen Zweige der Gitterschwingungen ausgemessen werden konnten, liegen auch Messungen der Ausbreitungsgeschwindigkeiten von Ultraschallwellen an den Verbindungen $\text{MeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Co}$ vor /83/.

Behandelt man den Kristall als homogenes Kontinuum mit Massendichte ρ und nimmt elastische Zustandsänderungen an, so ergeben sich harmonische Bewegungsgleichungen für die Deformationen der einzelnen Volumenelemente (Anhang IV). Die einfachsten Lösungen für einen unendlich ausgedehnten Kristall sind dann ebene elastische Wellen mit Ausbreitungsvektor $\underline{q}$ und Frequenz ω . ω und die Polarisationsvektoren dieser Wellen sind durch eine Säkulargleichung in Abhängigkeit von den Komponenten q_i ($i=1,2,3$) und den elastischen Konstanten des Mediums bestimmt. Die in einem solchen Kontinuumsmodell beschriebenen elastischen Verformungen des Kristalls korrespondieren mit dem mikroskopischen Ansatz für die Gitterschwingungen des aus diskreten Bausteinen zusammengesetzten Gebildes. Für primitive Gitter gehen die Bewegungsgleichungen für die Verrückungen der Volumenelemente im Grenzfall langer

1) dieser enthält, in allerdings pauschaler Form, die Abhängigkeit z.B. von der Ligandenfeldstabilisierung

Wellen $q \rightarrow 0$ in die Bewegungsgleichungen für die einzelnen Gitteratome über. Bei Gittern mit mehreren Atomen in der Elementarzelle gilt diese Analogie nur für den Massenschwerpunkt der Zelle /84/; die Bewegungen der Einzelatome enthalten noch Verschiebungen der einzelnen Teilgitter gegeneinander. Das bedeutet, daß die akustischen Zweige nur näherungsweise, auch für lange Wellen, durch die elastischen Gleichungen wiedergegeben sind.

Kennt man die Schallgeschwindigkeiten von elastischen Wellen in Kristallen, so lassen sich über ein Debyemodell (Anhang IV) charakteristische Frequenzen (Temperaturen) bestimmen, indem die "elastische" Dispersionsgleichung $\omega_{\sigma}^2 = q^2 \cdot f_{\sigma}(q, \varphi)$ ($\sigma = 1, 2, 3$ = Polarisationszustand) auf den Bereich höherer Wellenzahlen extrapoliert und die diskrete Struktur des Gitters berücksichtigt wird. Die unter diesen Voraussetzungen definierte Debyetemperatur lautet:

$$V.4 \quad \Theta_D = \frac{h}{k} \sqrt[3]{\frac{3}{4} \frac{Q}{\pi M} \left(\frac{1}{c}\right)^{-1}}$$

M = Molekulargewicht der Einheitszelle

Q = Dichte der Substanz

$$\overline{\left(\frac{1}{c}\right)^3} = \frac{1}{n} \sum_{\sigma} \sum_{\varphi} \frac{1}{c_{\sigma}^3(q, \varphi)} : \text{Mittelung über alle Raumrichtungen und Polarisationen}$$

c = Schallgeschwindigkeit

In der experimentellen Arbeit /83/ wurden Schallgeschwindigkeiten bestimmt für 6 verschiedene Richtungen im Kristall und je drei Polarisationszustände¹⁾.

In der folgenden Tabelle sind die richtungsgemittelten Werte für die Schallgeschwindigkeiten angegeben, und zwar die für longitudinale Polarisierung und die beiden gemittelten transversalen gesondert; daneben sind jeweils die größten und kleinsten Werte mit aufgeführt.

1) 1 longitudinaler und 2 transversale

Tab.V.5: Schallgeschwindigkeiten elastischer Wellen in Einkristallen verschiedener Heptahydratsulfate /33/

Verbindung	$\bar{c}(\text{long})$	c_{max}	c_{min}	$\bar{c}(\text{trans})$	c_{max}	c_{min}
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4.43	4.90	4.15	2.37	3.05	1.89
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4.25	4.75	3.94	2.28	2.93	1.73
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4.13	4.57	3.86	2.16	2.79	1.65
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4.23	4.40	3.84	1.95	2.25	1.61
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4.21	4.42	3.81	1.99	2.36	1.69

Die Schallgeschwindigkeiten sind in Einheiten von 10^3 m/s

Die Geschwindigkeiten zeigen erhebliche Richtungsanisotropie sowie Unterschiede für die einzelnen Verbindungen. Die relativen Fehler der gemessenen Zahlen werden mit $< 2 \%$ angegeben.

Ermittelt man aus allen Geschwindigkeiten den Mittelwert $\frac{1}{n} \sum c^{-3}$ für jede Verbindung, so erhält man aus Formel V.4 schließlich folgende Debye-Temperaturen:

Tab.V.6: Aus Schallgeschwindigkeiten berechnete Debye-Temperaturen für verschiedene Heptahydratsulfate

Verbindung	$\overline{(c^{-3})} \cdot 10^9$ [$\text{s}^3 \text{m}^{-3}$]	ϱ [g cm^{-3}]	M [g]	Θ [K] ^D
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.0611	1.676	986	76.2
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.0593	1.953	1124	77.5
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.0820	1.974	1150	69.3
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.1029	1.895	1112	64.1
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.0980	1.948	1124	65.5

Die in der Tabelle aufgeführten Debye-Temperaturen sind signifikant verschieden und gruppieren sich in der Reihenfolge:

Θ_D für : $Mg \sim Ni > Zn > Fe \sim Co - SO_4/H_2O$, d.h. Magnesium und Nickelsulfat weisen, verglichen mit den übrigen Verbindungen, etwas stärkere Bindungskräfte zwischen den einzelnen Gitterbausteinen auf. Die Größenordnung der diesen Temperaturen entsprechenden Abschnidefrequenzen der akustischen Dispersionszweige liegt im Bereich der mit Hilfe des Raman-Effekts ermittelten tiefsten Eigenfrequenzen der optischen Zweige bei $q \sim 0$: $\Theta_D \ 76.2 \text{ K} \triangleq 53.3 \text{ cm}^{-1}$ ($MgSO_4/H_2O$), bzw. $\Theta_D \ 65.5 \text{ K} \triangleq 45.9 \text{ cm}^{-1}$ ($CoSO_4/H_2O$). Die optischen Zweige begannen bei $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$. 1)

V.4 Debye-Waller-Faktoren

V.4.1 Definition und Formulierung für einfache Gitter

Bei der Emission (oder Absorption) von Lichtquanten in einem Kristall führt die Wechselwirkung zwischen Strahlungsfeld und Gitter im allgemeinen zu einer Verschiebung, bzw. Verbreiterung der Spektrallinien. Die Wahrscheinlichkeit für rückstoßfreie Emission, d.h. unverändert gebliebenen Gitterzustand, ist durch den Debye-Waller-Faktor (DWF) f gegeben:

$$V.5 \quad \frac{\sigma(\underline{K}, \text{rückstoßfrei})}{\sigma(\underline{K}, \text{total})} = f_{\underline{\mu}} = \exp(-\langle (\underline{K} \cdot \frac{\underline{u}}{\underline{\mu}})^2 \rangle_T) \quad /85/$$

$\underline{K}$ = Wellenzahlvektor des emittierten(absorbierten) Lichtquants

$\frac{\underline{u}}{\underline{\mu}}$ = Auslenkung des mit der Strahlung wechselwirkenden Atoms $\underline{\mu}$ in der Einheitszelle $\underline{u}$ des Gitters (s. Anhang V)

σ = Wirkungsquerschnitt

$\langle \rangle_T$ = thermische Mittelung über alle Phononenzustände des Gitters

1) Bei den optischen Spektren konnten die eben aufgezeigten Unterschiede wegen der in diesem Meßbereich unvermeidlichen Fehler nicht nachgewiesen werden.

Für kubische Bravaisgitter¹⁾ läßt sich V.5 auf einfache Weise durch charakteristische Größen des Gitters ausdrücken. Legt man nämlich der Frequenzverteilung des Gitterspektrums ein Debye-Modell zu Grunde, so ergeben sich die üblichen Näherungen für die beiden Temperaturbereiche $T \rightarrow 0$, $T \gtrsim \Theta_D$ /85/:

$$\begin{aligned} \text{V.6} \quad \ln f &= - \frac{3}{4} \frac{\hbar^2 \cdot K^2}{M k \Theta_D} & T \rightarrow 0 \\ \ln f &= - 3 \frac{\hbar^2 \cdot K^2}{M k \Theta_D^2} \cdot T & T \gtrsim \Theta_D \end{aligned}$$

k ist die Boltzmannkonstante, Θ_D die Debye-Temperatur des Gitters²⁾, M die Masse eines Gitterbausteins (Mössbaueratom)

Bei Mössbauereffektmessungen ist - in der Näherung für dünne Absorber - die Fläche unter einem gut separierten Resonanzpeak proportional zum Debye-Waller-Faktor $f(T)$. Trägt man daher den natürlichen Logarithmus der experimentellen Flächen als Funktion von T auf, so folgt -harmonische Gitterschwingungen vorausgesetzt- für $T \gtrsim \Theta_D$ ein linearer Zusammenhang. Aus der Steigung dieser Geraden ergibt sich dann mit Hilfe der entsprechenden Gleichung von V.6 die Debye-Temperatur Θ_D .

V.4.2 Verallgemeinerung auf nicht-primitive Gitter

Bei mehr als einem Atom in der Elementarzelle werden die Gitterschwingungen wesentlich komplizierter, und der einfache Zusammenhang zwischen dem mittleren Auslenkungsquadrat des Strahlung absorbierenden bzw. emittierenden Atoms und dynamischen Kenngrößen des Kristalls geht zunächst verloren. Entwickelt man nämlich die Auslenkung $\frac{u}{\mu}$ wie üblich nach den Normalkoordinaten des Gitters und führt die thermische Mittelung über

1) enthält ein Atom in der Elementarzelle

2) entspricht für diesen Gittertyp der Debye-Temperatur des elastischen Kontinuum-Modells

alle Erwartungswerte $\langle G | (\underline{u}_{\underline{\mu}})^2 | G \rangle$, $|G\rangle$ = Gitterzustand, durch, so ist zu berücksichtigen, daß es, anders als bei den Bravaisgittern, insgesamt $3sN$ verschiedene Schwingungsformen des Kristalls mit $3s$ Dispersionskurven für die Frequenzen ω gibt, wenn s die Anzahl der Atome in der Zelle und N die Anzahl der Zellen im Gitter bedeuten¹⁾.

Unter bestimmten Voraussetzungen vereinfacht sich das Problem der vielen Parameter etwas:

a) Eigenschwingungen mit Frequenzen $\omega \gg T$ werden thermisch nicht angeregt, d.h. sie treten nur in Form kleiner Nullpunktsbeiträge in Erscheinung.

b) Deckoperationen, die das Gitter in sich überführen, reduzieren die Anzahl verschiedener Eigenfrequenzen; der Entartungsgrad (Vielfachheit) der Schwingung ist gegeben durch die Dimension der irreduziblen Darstellung, nach der sich die Normalschwingungen des Systems transformieren. Insbesondere können Symmetrien dazu führen, daß bestimmte Punkte des Gitters unter entsprechenden Normalschwingungen in Ruhe bleiben: So tragen bei einem Oktaeder-Molekül $X - Y_6$ mit O_h -Symmetrie z.B. nur die zwei F_{1u} -Normalschwingungen zur Bewegung des Zentralatoms X bei.

c) Die Einheitszelle des Gitters läßt sich in bindungsmäßig und räumlich getrennte Atomgruppen unterteilen, wobei die inneren Schwingungen der einzelnen Moleküle im Kristall im wesentlichen denen der freien entsprechen. Dann kann man von inter- und intramolekularen Schwingungen reden, die letzteren lokalisiert auf die entsprechenden Moleküle.

Speziell mit der Argumentation von c) als Ansatz versuchten Hazony und Herber /86,87/ Debye-Waller-Faktoren unter zunächst schwierig erscheinenden Voraussetzungen - Mössbauer-effektmessungen an Fe^{57} in zinnorganischen Verbindungen- zu interpretieren. Unter Vernachlässigung der 1. höherenergetischen und damit wenig angeregten und 2. räumlich lokalisierten

1) s.a. Anhang V

sierten intramolekularen Schwingungen in ihren Molekülkristallen modifizierten sie die Gleichungen V.6 für primitive Gitter dahingehend, daß sie an Stelle der Masse des Mössbaueratoms diejenige des gesamten "schwingenden" Moleküls setzten und, im Falle mehrerer äquivalenter Moleküle in der Einheitszelle, als Debyetemperatur Θ_D eine "effektive" definierten, die sich aus einer Debyeschen Dispersionskurve sowohl über die akustischen als auch optischen, von den intermolekularen Schwingungen herrührenden, Äste des Spektrums ergibt. Experimentelle Werte für diese Temperatur entnehmen sie an diesen Substanzen gemessenen Raman-Spektren, indem sie die Abschneidefrequenz ihrer Dispersionskurve der tiefsten optischen Frequenz gleichsetzten¹⁾. Zur Begründung ihres Vorgehens verwiesen sie auf die Verhältnisse bei einer linearen Kette, wo bei gleichen Kraftkonstanten und Massen der Schwingungspartner eine Mehrdeutigkeit in der Wahl der Einheitszelle gegeben ist, die zwar zu verschiedenartigen Dispersionskurven führt, aber keinerlei physikalische Bedeutung besitzt²⁾.

Unabhängig von solchen mehr oder weniger zutreffenden Analogiebetrachtungen an komplizierten Systemen lassen sich brauchbare Näherungen für den DWF auch auf analytische Weise in allgemeinerer Form begründen. In Anhang V ist, ausgehend von der Entwicklung der Auslenkung $\frac{u_m}{\mu}$ nach Normalkoordinaten des Gitters, ein theoretischer Ausdruck für den DWF eines Atoms in einem dreidimensionalen nichtprimitiven Kristall hergeleitet. Dabei wurden, als einfachste Näherung für den Verlauf der Dispersionskurven, den akustischen Zweigen Debye-, den optischen Zweigen Einstein-Frequenzen (Temperaturen) zugeord-

- 1) Bei 2 äquivalenten Molekülen in der Zelle entspricht diese der Schwingung beider Massen gegeneinander (sofern überhaupt Ramanaktiv); bei 2N Molekülen (N=2,3..) wird dann angenommen, daß die tiefste Frequenz von der Schwingung zweier Masseneinheiten mit je N Molekülen herrührt. In diesem Fall setzen die Autoren als schwingende Masse in ihren DWF die N-fache Molekülmasse ein.

net und außerdem $T > \Theta_D$ für den Bereich der akustischen Schwingungen angenommen. Für den - raumgemittelten - DNF des μ - ten Atoms in einer beliebigen Einheitszelle des Kristalls ergab sich dann folgender Ausdruck:

$$V.7 \quad \bar{f}_\mu = \exp \left[- \frac{3K^2 \hbar^2}{kM \Theta_D^2} \left(T + \frac{1}{18} \sum_{\sigma=4}^{35} v_{\sigma}^{\mu} \frac{M}{M_\mu} \coth \frac{\Theta_{D\sigma}}{2T} \frac{\Theta_D}{\Theta_{E\sigma}} \right) \right]$$

M = Masse der Einheitszelle

M_μ = Masse des μ - ten Atoms

Θ_D = mittlere Debye-Temperatur der akustischen Zweige

$\Theta_{E\sigma}$ = Einstein-Temperatur des optischen Zweigs σ

v_{σ}^{μ} ist ein Massenverhältnis und lautet für den speziellen Fall starr gegeneinander schwingender Molekülmassen M_1, M_2 :

$$V.8 \quad v_{\sigma}^{\mu} = \frac{M_2(\sigma)}{M_1(\sigma)} \frac{M_\mu}{M_1 + M_2} = \frac{M_\mu}{M_1} \frac{m}{2}$$

m ist die reduzierte Masse der Schwingung; M_1 enthält das Atom μ .

Der erste, in T lineare Term des Exponenten von $\bar{f}_\mu$, enthält eine generelle Gittereigenschaft, ausgedrückt durch das Produkt $M \Theta_D^2$. Im zweiten Summanden kommt die individuelle Beteiligung der einzelnen optischen Schwingungsfreiheitsgrade an der Bewegung des Atoms μ zum Ausdruck³⁾.

V.4.3 Die Debye-Waller-Faktoren der Metallionen in den Heptahydratsulfaten

4.3.1 Abschätzung der Größenordnung

Von den 324 Schwingungsfreiheitsgraden der Elementarzelle sind ohne nennenswerten Einfluß auf die Berechnung des mittleren

2) Die Übertragung dieser Aussage auf dreidimensionale Verhältnisse ist aber nur als Näherung zu verstehen, da bei nichtprimitiven Gittern die Elementarzelle klar definiert ist

3) Der erste Summand rührt von der Bewegung des Zellenschwerpunkts her.

Auslenkungsquadrats $\langle (\underline{u}_{\mu}^m)^2 \rangle_T$ und damit von $\bar{f}_{\mu}$:¹⁾

a) alle inneren Schwingungen, einschließlich Rotationen, der Moleküleinheiten SO_4 , H_2O und $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6$, bis auf die beiden F_{1u} -Schwingungen des Hydrat-Oktaeders. Dies folgt zum einen aus Symmetriegründen, zum anderen aus der Lokalisierung dieser Schwingungen auf die einzelnen Moleküle.

b) Die Frequenzen der beiden F_{1u} -Schwingungen des Oktaeders (je 3-fach entartet, bei idealer O_h -Symmetrie) liegen bei $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ und 400 cm^{-1} /82/, entsprechend Einsteintemperaturen von ~ 300 und 600 K . Während die letztere Schwingung in dem interessierenden Temperaturbereich $100 \leq T \leq 300 \text{ K}$ praktisch keine Bedeutung besitzt, liefert die andere einen kleinen Beitrag zur Bewegung des Metallions²⁾.

c) Die intermolekularen Schwingungen $\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6$ haben ebenfalls Frequenzen im Bereich von 200 cm^{-1} /88/. Betrachtet man z.B. die Schwingung $\text{SO}_4 - \text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6$ ³⁾, so ergibt sich für $\text{Me} = \text{Fe}$ ⁵⁷ als Massenverhältnis $v_{\sigma}^{\mu} \cdot \frac{M}{M_{\mu}} = 2.8$. für $T = 300 \text{ K}$ und $\Theta_D \sim 70 \text{ K}$ (aus den elastischen Messungen) folgt:

$$\frac{1}{18} v_{\sigma}^{\mu} \frac{M}{M_{\mu}} \coth \frac{\Theta_D}{2T} \frac{\Theta_D^2}{\Theta_{E\sigma}} \approx 5.5 \text{ K, bzw. } \frac{5.5}{T} \sim 2 \%$$

Damit sind auch diese Schwingungen praktisch bedeutungslos für das Auslenkungsquadrat von Me .

Anders dagegen ist es mit den intermolekularen Schwingungen der Formeleinheiten in der Elementarzelle (d.h. Bewegungen äquivalenter Baugruppen mit dem Molekulargewicht $\text{MeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Die niedrigsten Frequenzen in den Raman-Spektren beginnen bei etwa $50 \text{ cm}^{-1} \triangleq 75 \text{ K}$; das heißt diese Schwingungen sind, im angegebenen Temperaturintervall, angeregt. Dann gilt näherungsweise $\coth (\Theta_{E\sigma}/2T) \sim 2T/\Theta_{E\sigma}$ und der DWF lautet:

- 1) der Index μ bezeichne das Metallion
- 2) auf den hier allerdings auch keine Rücksicht genommen werden soll
- 3) eine idealisierte Konstruktion

$$V.9 \quad \bar{f}_{\mu} = f_0 \cdot \exp \left[- \frac{3 K h^2 T}{k M \Theta_D^2} \left(1 + \frac{1}{9} \sum_{\sigma=4}^{12} \frac{\nu_{\sigma}^{\mu}}{\Theta_D} \frac{M}{\mu} \left(\frac{\Theta_D}{\Theta_{E\sigma}} \right)^2 \right) \right]$$

Die Summation erfolgt jetzt nur noch über $3 \cdot 4 - 3 = 9$ optische Polarisationszustände¹⁾, wobei etwaige höherfrequente Schwingungen, die kleine Beiträge zum Auslenkungsquadrat liefern, in dem weitgehend temperaturunabhängigen Faktor $f_0 \lesssim 1$ zusammengefaßt sind²⁾.

Der Exponent von $\bar{f}_{\mu}$ läßt sich in die übliche Form bringen, wenn man eine Debye-Temperatur Θ_{Deff} definiert:

$$V.10 \quad \Theta_{\text{Deff}} = \Theta_D \left(1 + \frac{1}{9} \sum_{\sigma=4}^{12} \frac{\nu_{\sigma}^{\mu}}{\Theta_D} \frac{M}{\mu} \left(\frac{\Theta_D}{\Theta_{E\sigma}} \right)^2 \right)^{-1/2}$$

daraus folgt:

$$V.11 \quad \bar{f}_{\mu} = f_0 \exp \left[- \frac{3 K h^2 T}{k M \Theta_{\text{Deff}}^2} \right]$$

Auf Grund der Kristallsymmetrie ergibt sich für die intermolekularen Schwingungen der Formeleinheiten bei den rhombischen³⁾ Systemen der Zusammenhang:

$$V.12 \quad \frac{\nu_{\sigma}^{\mu}}{\Theta_D} = \frac{M}{M'} \frac{\mu}{\mu'}$$

Die Einsteinfrequenzen der intermolekularen Schwingungen liegen in der Größenordnung von Θ_D , d.h. man kann näherungsweise setzen: $\Theta_D / \Theta_{E\sigma} = 1$. Daraus folgt schließlich :

$$V.13 \quad \Theta_{\text{Deff}} = \Theta_D / \sqrt{2} \quad \text{und}$$

$$V.14 \quad \bar{f}_{\mu} = f_0 \exp \left[- \frac{6 K h^2 T}{k M \Theta_D^2} \right]$$

1) wegen: 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle, 3 Raum-Freiheitsgraden; 1 Translation, 2 Rotationen

2) wegen: $T \cdot \coth(\Theta/2T) \approx \frac{1}{6} \Theta$ für $T < \Theta$

3) näherungsweise dann auch für die monoklinen

4.3.2 Einschub: Debye-Waller-Faktoren in gestörten Gittern

Die theoretischen Überlegungen von Anhang V über den DWF entstanden unter der Voraussetzung idealer Gitterstruktur, d.h. exakt gelten die angeführten Resultate nur für die regulären Gitteratome. Die im nächsten Abschnitt vorzustellenden Meßergebnisse wurden aber an Substitutionsmischkristallen erhalten; die daraus zu bestimmenden DWF sind also gegeben durch das Auslenkungsquadrat des Fremdatoms (Fe^{57}) in einem gestörten Wirtsgitter. Die durch diese Störung hervorgerufenen Änderungen in den Schwingungsspektren lassen sich zwar prinzipiell in einer modifizierten Gittertheorie berücksichtigen, führen aber zu praktisch nicht verwertbaren Ergebnissen, da zuviele Parameter eingehen.

Maradudin und Flinn /89/ haben nun gezeigt, daß für ein einzelnes, in ein primitives Bravaisgitter eingebautes Fremdatom, in erster Näherung bei nur wenig unterschiedlicher Kraftkonstante und Masse das Auslenkungsquadrat und damit f dem des regulären Atoms bei idealem Zustand des Gitters entspricht. Korrekturen treten bei veränderter Kraftkonstante an der Debye-Temperatur auf¹⁾. Bei einer reinen Massendifferenz werden Änderungen sichtbar erst an Entwicklungsgliedern höherer Ordnung (in der Temperatur) im Exponenten von f_{μ} , d.h. für die in T lineare Näherung sind sie ohne Belang.

Bei der folgenden Darstellung der experimentellen Ergebnisse an den $(\text{Fe,Mg})\text{SC}_4\text{H}_2\text{O}$ - Mischkristallen wird von dieser Näherung Gebrauch gemacht, wobei die genannten Aussagen extrapoliert werden: 1. auf nichtprimitive Gitter, 2. auch auf höhere Fremddionenkonzentrationen.

1) bei nicht primitiven Gittern entsprechend an allen Temperaturen Θ_D , 0_{EC}

4.3.3 Mössbauereffektmessungen

Wie bereits erwähnt, lassen sich aus den Linienintensitäten gemessener Resonanzübergänge in Kristallabsorbern die DWF der Strahlung absorbierenden Atome ermitteln.

Für gut separierte Resonanzpeaks des Spektrums besteht folgender Zusammenhang zwischen normierter, Untergrund-korrigierter Peakfläche A_i und Debye-Waller-Faktor f_μ des Mössbaueratoms im Absorber /90/:

$$V.15 \quad A_i = f' \sqrt{\frac{\pi}{2}} L(t_i)$$

f' = DWF des Mössbaueratoms in der Quelle

t_i = effektive Dicke des beobachteten Strahlungsübergangs i

$= \sigma_o \frac{\pi}{2} \int_0 b_i f_\mu n$, n = Resonanzatome/Fläche

Übergangswahrscheinlichkeit b_i und Halbwertsbreite Γ_i des γ -Übergangs sind über den Wirkungsquerschnitt für Resonanzabsorption definiert:

$$\sigma_i = \sigma_o \frac{\pi}{2} \int_0 b_i \frac{(1/2 \Gamma_i)^2}{(v-v_{i0})^2 + (1/2 \Gamma_i)^2}$$

v_{i0} = Dopplergeschwindigkeit für Resonanzabsorption

Es gilt die Normierung:

$$\sum b_i \Gamma_i = 2/\pi$$

b_i und im allgemeinen auch f_μ sind abhängig von der Raumrichtung. Bei Pulverabsorbern ist daher in die effektive Dicke die raumgemittelte Größe $\overline{b_i f_\mu}$ einzusetzen.

Die vorliegenden Pulverspektren zeigen nur Quadrupoldoublets d.h. $i = 1, 2$. Bei nicht zu großer Anisotropie von f_μ kann man in guter Näherung setzen:

$$\overline{b_i f_\mu} = \overline{b_i} \overline{f_\mu} = \frac{1}{\Gamma} \overline{f_\mu}, \quad \text{wobei angenommen wurde } \Gamma_1 = \Gamma_2 = \Gamma.$$

Die effektive Dicke für jede der beiden Strahlungsübergänge ist dann:

$$V.16 \quad t_i = \sigma_o \frac{\sqrt{o}}{2\sqrt{f}} \bar{f}_\mu n, \quad i = 1, 2$$

und weiterhin:

$$A_1 = A_2 = f' \frac{\sqrt{\pi}}{2} L(t_i)$$

$L(t)$ ist eine komplizierte Funktion der effektiven Dicke t :

$$V.17 \quad L(t) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^{p+1}}{p!} \cdot \frac{(2p-3)!!}{(2p-2)!!} t^p \quad /90/$$

läßt sich aber im Bereich $0 \leq t \leq 2$ gut approximieren durch den Ausdruck:

$$V.18 \quad L(t) = t/(1+t/4)$$

daraus folgt schließlich:

$$V.19 \quad \bar{f}_\mu = \frac{1}{t_o} \frac{L}{1-L/4} \quad \text{mit } t_o = \sigma_o \frac{\sqrt{o}}{2\sqrt{f}} n$$

$$\text{und } L = \frac{2 A_i}{f' \sqrt{\pi}} \quad , \quad A_1 = A_2 = A$$

Im Prinzip lassen sich nun bei genauer Kenntnis der experimentellen Größen A , $\sqrt{f}$, n , f' der DWF $\bar{f}_\mu$ und daraus wiederum die eigentliche gitterdynamische Information berechnen.

Günstiger ist jedoch eine Bestimmung über die Temperaturabhängigkeit der Resonanzabsorption. Geht man nämlich von dem Ansatz V.11 aus, so gilt:

$$V.20 \quad \ln \bar{f}_\mu = \ln f_o - c T = - \ln t_o + \ln L - \ln(1-L/4)$$

$$\text{mit } c = \frac{3 k_B^2}{k M \Theta_{\text{Deff}}^2}$$

Nach entsprechender Umformung schreibt sich V.20:

$$V.21 \quad \ln A = a - c T - \ln(1 + \frac{t}{4} e^{-cT})$$

Alle temperaturunabhängigen Glieder sind in a zusammengefaßt, insbesondere auch der Untergrundkorrekturfaktor für die ge-

messenen Flächen, der bei großen Werten eine erhebliche Fehlerquelle darstellt. A ist also die direkt aus dem Spektrum bestimmte Fläche.

Den gitterdynamisch interessanten Parameter c erhält man aus einem iterativen Geradenfit über die bei verschiedenen Temperaturen aufgezeichneten Intensitäten:

$$\begin{aligned} \text{V.22} \quad \ln A - \ln(1 + \frac{t_0}{4} e^{-c_k T}) &= a - c_{k+1} T & 1) \\ c_0 &= \infty \end{aligned}$$

Aus c läßt sich dann Θ_{Deff} ausrechnen:

$$\text{V.23} \quad \Theta_{\text{Deff}} = \sqrt{\frac{3 K n^2}{k M c}}$$

speziell für den 14.4 keV- Übergang in Fe⁵⁷:

$$\Theta_{\text{Deff}} = 88.64 (M c)^{-1/2}, \quad M = \text{Molekulargewicht der Einheitszelle}$$

Bei einem Teil der bereits in Kapitel IV vorgestellten Mössbauereffektmessungen an $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{SO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - Mischkristallen bei variabler Temperatur ließen sich auch die Intensitäten empirisch auswerten. Das eben besprochene Verfahren, auf die verschiedenen Systeme angewandt, führte zu den in Tabelle V.7 dargestellten Ergebnissen. In der dritten Spalte von links stehen die effektiven Debye-Temperaturen Θ_{Deff} , daneben die abgeschätzten Fehler²⁾. Zum Vergleich gegenübergestellt sind die aus den Schallgeschwindigkeiten bestimmten Debye-Temperaturen Θ_D . Zur Illustration der experimentellen Verhältnisse

- 1) t_0 läßt sich bei bekanntem n und Γ ausrechnen
- 2) diese Abschätzung erfolgte mit Hilfe der Gaußschen Fehlerfortpflanzung aus dem Geradenfit (Gl.V22) über die experimentellen Werte

sind repräsentativ die Ergebnisse der Flächenmessungen für 3 verschiedene Systeme in Abb.V.1 graphisch wiedergegeben. Aufgetragen ist jeweils $\ln A' = \ln A - \ln(1 + \frac{t}{\tau_0} e^{-cT})$ als Funktion von T, wobei aus besseren Vergleichs wegen die einzelnen Ordinaten um die Fitkonstante a verschoben wurden. Die eingezeichneten Geraden entsprechen den aus den Meßpunkten bestermittelten.

Tab.V.7: Debye-Temperaturen, ermittelt aus Mössbauereffektmessungen an Fe^{2+} in $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$, im Vergleich zu den Ergebnissen der Schallgeschwindigkeitsuntersuchungen

Me	x	Θ_{Deff}	$\delta \Theta_{\text{Deff}}$	Θ_D	$\Theta_D / \Theta_{\text{Deff}}$
Mg	0.01	47	1	76	1.62
Mg	0.08	46	2	76	1.65
Mg	0.30	39.5	1	64	1.62
Ni	0.13	49.5	5	77.5	1.57
Ni	0.16	46.5	3	77.5	1.67
Zn	0.01	38	1	69	1.82
Zn	0.17	39	2	69	1.77
Fe	1.00	41	1	64	1.56
Co	0.12	36	2	65.5	1.82

Die Ergebnisse der Mössbauereffektmessungen zur Dynamik der Metallionen, speziell des Fe^{2+} , in den Kristallgittern der untersuchten Verbindungen vermitteln folgendes Bild:

a) Die Größenordnung der Θ_{Deff} -Werte entspricht den Vorhersagen des Abschnitts 4.3.1. Dort war unter der Annahme, daß nur die intermolekularen und akustischen Schwingungen zur Be-

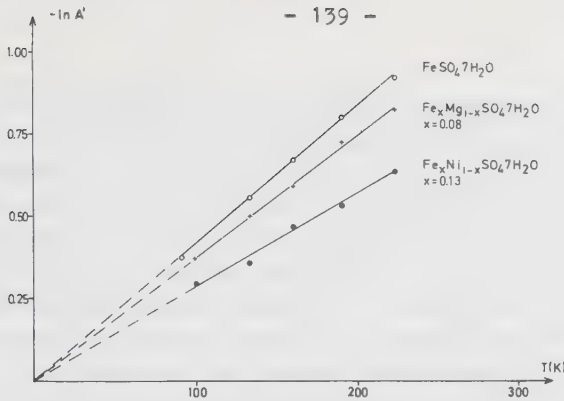


Abb.V.1: Zur Temperaturabhängigkeit der "Effekt-korrigierten" Peakflächen bei der Resonanzabsorption in Fe²⁺.

wegung der Metallionen beitragen, die einfache Relation aufgestellt worden¹⁾:

$$V.24: \quad \Theta_{\text{Deff}} = \Theta_D \left(1 + \frac{1}{9} \sum_{\sigma=4}^{12} \left(\frac{\Theta_D}{\Theta_{D\sigma}} \right)^2 \right)^{-1/2}$$

Mit der groben Näherung $\Theta_D = \Theta_{E\sigma}$ kam heraus: $\Theta_D / \Theta_{\text{Deff}} = \sqrt{2} \sim 1.41$

Neben den Θ_D -Werten von Tab.V.7 stehen die experimentellen Verhältnisse. Ihr Mittelwert beträgt 1.68 und liegt damit in Nachbarschaft zu dem genannten.²⁾ Für die Dynamik der Metallionen in den Heptahydratsulfaten bei Temperaturen zwischen 100 und 300 K sind also, wie vermutet, nur die Bewegungen von Bedeutung, welche die Formeleinheiten als Ganzes ausführen.

b) Die Systematik der "elastischen" Θ_D -Werte findet sich auch bei den Θ_{Deff} wieder. Die Schallgeschwindigkeitsmessungen hatten gezeigt, daß kleine, aber signifikante Unterschiede vorliegen bei den Gitterkräften der Verbindungen mit den Kationen Mg, Ni, Zn, Fe, Co. Dabei ergab sich die Reihenfolge: $\Theta_D(\text{MeSC}_4/\text{H}_2\text{O}) \quad \text{Mg} \sim \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Fe} \sim \text{Co}$. Eine ähnliche

1) wegen V.10 und V.12

2) Die geringe Abweichung erklärt sich aus der in Wirklichkeit differenzierteren Verteilung der $\Theta_{E\sigma}$

Ordnung besteht nach Tab.V.7 auch bei den effektiven Debye-Temperaturen Θ_{Deff} . Die aufgeführten Zahlenwerte gruppieren sich in 2 Bereichen: Für die Kristalle mit Mg und Ni als dominierende Kationen ist $\Theta_{\text{Deff}} \approx 47 \text{ K } (+ 2)$, für die anderen mit Zn, Fe, Co beträgt $\Theta_{\text{Deff}} \approx 39 \text{ K } (+ 3)$. Die Differenzen liegen außerhalb der experimentellen Fehler und scheinen weitgehend unabhängig zu sein von der Mischkristallzusammensetzung innerhalb einer definierten Phase. Die Bindung der Θ_{Deff} -Werte an das jeweilige Gastgitter wird besonders deutlich bei den Angaben für $(\text{Fe,Mg})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: Bis an die Phasengrenze des rhombischen Systems $x < 0.1$ gilt $\Theta_{\text{Deff}} \approx 46 \text{ K}$ darüberhinaus bei $x = 0.30$, zwar noch innerhalb der Mischungslücke, aber mit überwiegendem Anteil monokliner Mischphase, $\Theta_{\text{Deff}} \approx 39.5 \text{ K}$

Als Motivation für die Diskussion gitterdynamischer Details bei den Heptahydratsulfaten war zu Beginn dieses Kapitels die im Zusammenhang mit der Mischkristallbildung entstandene Frage nach Unterschieden in den Bindungseigenschaften der einzelnen Systeme gestellt worden. Die Untersuchungen haben nun gezeigt: Die intermolekulare Bindung der Molekülgruppen $\text{MeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in der Einheitszelle ist stärker in Magnesium und Nickelsulfat als in den übrigen mit Zn, Fe, Co als Kationen. Fe^{2+} substituiert in den rhombischen Gastgittern stabilisiert sich durch entsprechende Verzerrung der Umgebung in Richtung "seiner" im monoklinen Gitter gegebenen Gleichgewichtskonfiguration. Bei höheren Eisenkonzentrationen verliert diese Störwirkung ihren lokalen Charakter, das Gitter wird massiv in Mitleidenschaft gezogen. Das Ausmaß dieser Veränderungen richtet sich nach den vorhandenen Gitterkräften, wird also quantitativ geringer sein in Mg und Ni-Sulfat als vergleichsweise in $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. In diesem Sinne argumentiert, ist also ein allerdings nur qualitatives Verständnis der noch offengebliebenen Phänomene möglich.

Anhang I. Die Energieaufspaltung der 3d-Orbitale in einem Ligandenfeld rhombischer Symmetrie ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung.

Verwendete Literatur: /28,36,91...94/

Gegeben sei ein einzelnes Elektron, außerhalb einer sonst kugelsymmetrischen Elektronenhülle, im Coulombfeld eines Z-fach positiv geladenen Atomkerns. Ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung sind Energieeigenwerte und Elektronenwellenfunktionen im freien Ion bestimmt durch die - leicht modifizierte - stationäre Schrödingergleichung für "wasserstoffähnliche" Ionen:

$$(1)^{1)} \quad \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_{\text{eff}}}{r} \right) \phi_k(r, \theta, \phi) = E_k \phi_k(r, \theta, \phi)$$

Das Potential $-\frac{Z_{\text{eff}}}{r}$ enthält sowohl die Coulombwechselwirkung mit dem Kern als auch - pauschal - die Wechselwirkung mit der abgeschlossenen Elektronenhülle, zum Ausdruck gebracht durch eine effektive Kernladungszahl $Z_{\text{eff}} < Z$.

(r, θ, ϕ) = Polarkoordinaten des Elektrons bezogen auf den Kern als Zentrum

Die Eigenfunktionen $\phi_k(r, \theta, \phi)$ von (1) lassen sich in der üblichen Produktform darstellen:

$$(2) \quad \phi_k = \phi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

oder bei Verwendung der reellen Kugelfunktionen

$$(3) \quad \phi_k = \phi_{n,l,m}^{\mu} = R_{n,l}(r) Z_{l,m}^{\mu}(\theta, \phi) \quad \text{wobei}$$

$$Z_{1,0} = Y_{1,0}$$

$$Z_{1,m}^c = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{1,-m} + Y_{1,-m}^*) \quad * = \text{konjugiert komplex}$$

$$Z_{1,m}^s = \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{1,-m} - Y_{1,-m}^*)$$

1) in atomaren Einheiten

Jeder der durch den Bahndrehimpuls 1 charakterisierten Zustände, ist $2l+1$ - fach entartet. Speziell für den hier zu behandelnden Fall der $3d^1$ -Elektronenkonfiguration heißt das: fünffache Bahnentartung¹⁾ im kugelsymmetrischen Feld des freien Atoms oder Ions. Ein äußeres Ligandenfeld hebt diese Entartung ganz oder teilweise auf. Störungsrechnung 1. Ordnung innerhalb des Funktionensystems $\phi_{3,2,m}$ führt zu einem Eigenwertproblem, das in zwei Schritten gelöst werden soll.

a) Entwicklung des Störpotentials $V(\underline{r})$ nach reellen Kugelfunktionen:

$$(4) \quad V(\underline{r}) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{\eta, \mu} r^k b_{kn}^{\mu} z_{kn}^{\mu}(\theta, \phi)$$

$$b_{kn}^{\mu} = - \frac{4\pi e}{2k+1} \sum_i \int \frac{Q(R_i) z_{kn}^{\mu}(\vartheta_i, \varphi_i)}{R_i^{k+1}} d\tau_{\underline{R}_i}$$

$$\underline{r} = (r, \theta, \phi) = \text{Ortsvektor des Elektrons}$$

$$\underline{R}_i = (R_i, \vartheta_i, \varphi_i) = \text{Ortsvektor des i-ten Liganden}$$

$$Q(R_i) = \text{Ladungsverteilung des i-ten Liganden}$$

$$e = \text{Elementarladung}$$

Die Beschränkung auf den $3d$ -Zustandsraum führt zu einer Reduzierung der Reihenentwicklung auf eine endliche Anzahl von Gliedern, die sich folgendermaßen ergeben:

Zur Durchführung der Störungsrechnung werden die durch (5) definierten Matrixelemente V_{ij} benötigt.

$$(5) \quad V_{ij} = \int \phi_{3,2,|m_i|}^{\mu_i} V(\underline{r}) \phi_{3,2,|m_j|}^{\mu_j} d\tau$$

Einsetzen der Potentialentwicklung (4) liefert:

$$(6) \quad V_{ij} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{\eta, \mu} b_{kn}^{\mu} \int_{R_3, 2}^{\infty} r^k R_3, 2 r^2 dr \cdot \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\Theta=0}^{\pi} z_{2, |m_i|}^{\mu} z_{kn}^{\mu} \cdot$$

$$\cdot z_{2, |m_j|}^{\mu} \sin \Theta d\Theta d\phi$$

1) Auf die explizite Erwähnung des Elektronenspins wird, da hier nicht relevant, verzichtet.

Im winkelabhängigen Integralteil treten Produkte von Kugelfunktionen auf, die sich wieder als Summe von Kugelfunktionen darstellen lassen. Für die d-Elektronen ergeben sich Summanden $Z_{\lambda\mu}^{\mu}$ mit $\lambda = 0, 2, 4$, ν und μ beliebig. Wegen der Orthogonalität der Kugelfunktionen tragen also nur Entwicklungsterme von $V(\underline{r})$ mit $k = 0, 2, 4$ zur Matrix V_{ij} bei.

Berücksichtigt man weiterhin, daß alle Entwicklungsglieder des Störpotentials sich nach der vollsymmetrischen Darstellung der Symmetriegruppe des Ion-Liganden-Moleküls transformieren müssen, so lassen sich auch die noch offenen Indizes n und μ festlegen. Speziell für die orthorhombische Punktgruppe D_{2h} ¹⁾ ergibt sich schließlich die folgende Potentialentwicklung:

$$(7) \quad V(D_{2h}) = b_{00}Z_{00}^c + r^2 b_{22}^c Z_{22}^c + r^2 b_{20}^c Z_{20}^c + r^4 b_{42}^c Z_{42}^c \\ + r^4 b_{40}^c Z_{40}^c + r^4 b_{44}^c Z_{44}^c$$

b) Diagonalisieren der Störmatrix (5):

Die Eigenwerte der 5×5 - Matrix V_{ij} lassen sich nun mit Hilfe der Reihenentwicklung (7) unter Anwendung gruppentheoretischer Regeln auf einfache Weise bestimmen. Zunächst werden Linearkombinationen der 3d-Elektronenwellenfunktionen gebildet, die Basisfunktionen der einzelnen Darstellungen von D_{2h} sind.

Die Symmetriegruppe D_{2h} enthält 8 verschiedene irreduzible Darstellungen - alle eindimensional. Vier davon sind gerade, vier ungerade. Wegen des symmetrischen Verhaltens der d-Elektronenwellenfunktionen gegenüber Inversion werden im folgenden nur die geraden Darstellungen benötigt. Deren Charaktere sind : (nächste Seite)

1) Die Gruppe D_{2h} ist das direkte Produkt aus D_2 (drei orthogonale zweizählige Drehachsen) und der Gruppe C_i (Inversion)

Tab.1: Charaktere der geraden Darstellungen von D_{2h}

D_{2h}	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x	I	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1

Die fünf d-Wellenfunktionen bilden eine Basis für die fünfdimensionale¹⁾ Darstellung der Drehgruppe K_h (freies Ion, Atom). Die Charaktere dieser Darstellung unter den Symmetrieeoperationen der Gruppe D_{2h} lassen sich über das Transformationsverhalten der Kugelfunktionen Y_{2m} bestimmen:

Tab.2: Charaktere der Darstellung Γ_d (Basis: Y_{2m}) in D_{2h}

D_{2h}	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x	I	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}
Γ_d	5	1	1	1	5	1	1	1

Innerhalb der Gruppe D_{2h} ist Γ_d reduzibel. Die Anzahl der irreduziblen Komponenten $\Gamma_i(D_{2h})$ in Γ_d bestimmt sich aus der Formel:

$$(8) \quad n(\Gamma_i) = \frac{1}{h} \sum_{R=1}^h \chi_R(\Gamma_i) \chi_R(\Gamma_d)$$

h = Gesamtzahl der Elemente R von D_{2h} (= 8)
 χ = Charakter der entsprechenden Darstellung

Danach zerfällt Γ_d in die folgenden Darstellungen:

$$(9) \quad \Gamma_d(D_{2h}) = 2 A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$$

1) irreduzible

Die entsprechenden Basisfunktionen zu den einzelnen Darstellungen lauten:

Tab.3: Reelle Linearkombinationen der Y_{2m} als Basisfunktionen der Darstellungen von $D_{2h}^{1)}$.

Darstellung	Basisfunktion	
A_g	Z_{20}	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}} \frac{1}{2} \cdot (3z^2/r^2 - 1)$
A_g	Z_{22}^c	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}} \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{(x^2 - y^2)}{r^2}$
B_{1g}	Z_{22}^s	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{3} \cdot \frac{xy}{r^2}$
B_{2g}	Z_{21}^c	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{3} \cdot \frac{zx}{r^2}$
B_{3g}	Z_{21}^s	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{3} \cdot \frac{zy}{r^2}$

Angegeben sind die expliziten Ausdrücke für die Basisfunktionen in kartesischen Koordinaten (x, y, z)

Die Wahl der Basisfunktion zu A_g ist nicht eindeutig. Die Wellenfunktionen Z_{20}^c und Z_{22}^c bilden daher Linearkombinationen:

$$\psi(A_g) = \sin \alpha Z_{20} + \cos \alpha Z_{22}^c$$

Unter Verwendung des in Tab.3 angegebenen Satzes von Wellenfunktionen wird die Störmatrix $V_{ij}(D_{2h})$ diagonal bis auf die entsprechenden Matrixelemente mit Z_{20} und Z_{22}^c . Die Berechnung der Säkulardeterminante erfolgt nur noch für eine 2 x 2-Matrix.

Die Eigenwerte der Störmatrix für die drei "B- Zustände" lauten:

1) Die von m unabhängigen Radialfunktionen $R_{3,2}$ wurden weggelassen

(10)

$$\begin{aligned}
 E(B_{1g}) &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}} b_{00} + \frac{1}{7} \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \left[-2\sqrt{5} b_{20} \langle r^2 \rangle + b_{40} \langle r^4 \rangle - \sqrt{35} b_{44}^c \langle r^4 \rangle \right] \\
 E(B_{2g}) &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}} b_{00} + \frac{1}{7} \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \left[\sqrt{5} b_{20} \langle r^2 \rangle - 4b_{40} \langle r^4 \rangle + \sqrt{15} b_{22}^c \langle r^2 \rangle + 2\sqrt{5} b_{42}^c \langle r^4 \rangle \right] \\
 E(B_{3g}) &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}} b_{00} + \frac{1}{7} \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \left[\sqrt{5} b_{20} \langle r^2 \rangle - 4b_{40} \langle r^4 \rangle - \sqrt{15} b_{22}^c \langle r^2 \rangle - 2\sqrt{5} b_{42}^c \langle r^4 \rangle \right]
 \end{aligned}$$

Dabei ist definiert:

$$\langle r^k \rangle = \int_{r=0}^{\infty} R_{3,2} r^k R_{3,2} r^2 dr$$

Nullsetzen der Säkulardeterminante für die 2 x 2- Matrix mit den beiden $\psi(A_g)$ Wellenfunktionen führt auf die Eigenwerte:

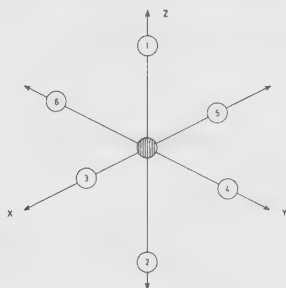
(11)

$$\begin{aligned}
 E_+(A_g) &= \frac{1}{2} (\sqrt{4c^2 + (a-b)^2} + (a+b)) \\
 E_-(A_g) &= \frac{1}{2} (-\sqrt{4c^2 + (a-b)^2} + (a+b)) \\
 a + b &= 2 \sqrt{\frac{1}{4\pi}} b_{00} + \sqrt{\frac{1}{4\pi}} b_{40} \langle r^4 \rangle + \frac{1}{7} \sqrt{\frac{35}{4\pi}} b_{44}^c \langle r^4 \rangle \\
 a - b &= \frac{1}{7} \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \left[4\sqrt{5} b_{20} \langle r^2 \rangle + 5 b_{40} \langle r^4 \rangle - \sqrt{35} b_{44}^c \langle r^4 \rangle \right] \\
 c &= \frac{1}{7} \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \left[-2\sqrt{5} b_{22}^c \langle r^2 \rangle + \sqrt{15} b_{42}^c \langle r^4 \rangle \right]
 \end{aligned}$$

Anhang II. Die Entwicklungskoeffizienten b_{lm} des Ligandenfeldpotentials V für einen Ligandenpolyeder rhombischer Symmetrie.

Gegeben sei folgende Molekülanordnung (s. Abb.):

Ein Metallion (Elektronenkonfiguration $3d^1$) ist umgeben von 6 dielektrischen Molekülen mit Dipolmoment p (z.B. H_2O) so, daß die Liganden auf die Achsen eines kartesischen Koordinatensystems mit dem Metallion im Zentrum zu liegen kommen.



Die Koordinaten der 6 Liganden sind:

Ligand	1	2	3	4	5	6
R_i	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6
ϑ_i	0	π	$\pi/2$	$\pi/2$	$\pi/2$	$\pi/2$
φ_i	0	0	0	$\pi/2$	π	$3\pi/2$

Nach den Ausführungen von Anhang I werden bei der Reihenentwicklung des Ligandenfeldpotentials V (D_{2h}) nach Kugelfunktionen nur endlich viele Glieder benötigt. Die entsprechenden durch Gleichung (4) definierten Entwicklungskoeffizienten b_{lm} waren:

$$b_{00}, b_{22}^c, b_{20}, b_{42}^c, b_{40}, b_{44}^c$$

Stellt man sich die Liganden aufgebaut vor aus je zwei Ladungen $\pm q$ im Abstand d voneinander



so ergibt sich, unter der Voraussetzung $d \ll R$, folgende Näherung für das Integral in (4) (Punktdipolmodell):

$$(12) \quad \int \frac{Q(R'_i)}{R_i^{k+1}} d\tau_{R'_i} \approx - \frac{p \cdot (k+1)}{R_i^{k+2}}$$

mit $p = q \cdot d$:= Dipolmoment des Liganden (Betrag)

Damit schreibt sich Gleichung (4):

$$(13) \quad b_{kn} = \sum_i \frac{4\pi}{2k+1} \frac{p \cdot e}{R_i^{k+2}} (k+1) Z_{kn}(\vartheta_i, \varphi_i)$$

Einsetzen der entsprechenden Ligandenkoordinaten in die Kugelfunktionen liefert schließlich die Koeffizienten als Funktionen der Ligandenabstände R_i :

$$(14) \quad \begin{aligned} b_{00} &= \sqrt{4\pi} p e \sum_{i=1}^6 \frac{1}{R_i^2} \\ b_{20} &= \frac{3}{2} \sqrt{\frac{4\pi}{5}} p e \left[2 \left(\frac{1}{R_1^4} + \frac{1}{R_2^4} \right) - \left(\frac{1}{R_3^4} + \frac{1}{R_4^4} + \frac{1}{R_5^4} + \frac{1}{R_6^4} \right) \right] \\ b_{22}^c &= \frac{3\sqrt{3}}{2} \sqrt{\frac{4\pi}{5}} p e \left[\left(\frac{1}{R_3^4} + \frac{1}{R_5^4} \right) - \left(\frac{1}{R_4^4} + \frac{1}{R_6^4} \right) \right] \\ b_{40} &= \frac{5}{3} \sqrt{4\pi} p e \left[\left(\frac{1}{R_1^6} + \frac{1}{R_2^6} \right) + \frac{3}{8} \left(\frac{1}{R_3^6} + \frac{1}{R_4^6} + \frac{1}{R_5^6} + \frac{1}{R_6^6} \right) \right] \\ b_{42}^c &= \frac{5\sqrt{3}}{12} \sqrt{4\pi} p e \left[\left(\frac{1}{R_4^6} + \frac{1}{R_6^6} \right) - \left(\frac{1}{R_3^6} + \frac{1}{R_5^6} \right) \right] \\ b_{44}^c &= \frac{5\sqrt{35}}{24} \sqrt{4\pi} p e \left[\left(\frac{1}{R_4^6} + \frac{1}{R_6^6} \right) + \left(\frac{1}{R_3^6} + \frac{1}{R_5^6} \right) \right] \end{aligned}$$

Anhang III. Das induzierte Dipolmoment p_i der Liganden eines 6-fach koordinierten Ions in oktaedrischer Symmetrie.

Gegeben sei eine Ligandenanordnung wie in Anhang II mit der Einschränkung $R_i = R_k$. Sei p_0 der Betrag des statischen Dipolmoments der einzelnen Moleküle. Im elektrischen Feld der (positiven) Ladung q des Zentralions und der übrigen Dipole wird am Ort jedes Liganden ein zusätzliches Dipolmoment p_i (Betrag) erzeugt, das in linearer Näherung gegeben ist durch:

$$(15) \quad \begin{aligned} p_{ik} &= \alpha \cdot \underline{E}(\underline{r}_k) \\ \alpha &= \text{Polarisation} \\ \underline{r}_k &= \text{Ortsvektor des } k\text{-ten Liganden} \end{aligned}$$

Das elektrische Feld $\underline{E}(\underline{r}_k)$ am Mittelpunkt des Dipols k setzt sich aus den beiden genannten Anteilen zusammen:

$$(16) \quad \underline{E}(\underline{r}_k) = \frac{q}{R^3} \underline{r}_k + \sum_{l \neq k} \left\{ -3 \frac{p_l (\underline{r}_k - \underline{r}_l) (\underline{r}_k - \underline{r}_l)}{|\underline{r}_k - \underline{r}_l|^5} - \frac{p_l (\underline{r}_k - \underline{r}_l)}{|\underline{r}_k - \underline{r}_l|^3} \right\}$$

mit $R = |\underline{r}_n| \quad n = 1..6$

$$\text{und } p_n = p_{on} + p_{in} = (p_0 + p_i) \underline{r}_n / R$$

Aus der speziellen Symmetrie der Anordnung ergibt sich für das von den Dipolen herrührende Feld :

$$(17) \quad \underline{E}(\underline{r}_k)_{\text{dip.}} = - \frac{p}{R^4} \left(\frac{12 + \sqrt{2}}{4\sqrt{2}} \right) \underline{r}_k \quad \text{mit } p = p_0 + p_i$$

in (16) eingesetzt folgt wegen (15):

$$(18) \quad p_i = \alpha \left(\frac{q}{R^2} - 2.371 \frac{p}{R^3} \right), \quad \text{mit } p_i = p - p_0$$

schließlich:

$$(19) \quad p_i = \frac{\alpha \left(\frac{q}{R^2} - 2.371 \frac{p}{R^3} \right)}{\left(1 + 2.371 \frac{\alpha}{R^3} \right)}$$

Anhang IV. Bestimmung der Debye-Temperatur für einen idealen Kristall aus experimentellen Schallgeschwindigkeiten

Literatur: /84/, /95/

Die Ausbreitung ebener Schallwellen in einem homogenen Medium wird, unter Beschränkung auf elastische Zustandsänderungen, beschrieben durch die folgende Differentialgleichung:

$$(20) \quad \varrho \ddot{u}_i = \frac{1}{2} \sum_{k,l} (C_{ik,jl} + C_{il,jk}) \frac{\partial^2 u_j}{\partial x_k \partial x_l}$$

$$i, j, k, l = 1, 2, 3$$

Der Vektor $\underline{u} = \sum_i u_i \underline{e}_i$ steht für die Auslenkung eines Volumenelements am Ort $\underline{R} = \sum_i x_i \underline{e}_i$ ($\underline{e}_i$ = Einheitsvektor); ϱ ist die Dichte des Mediums, $C_{ik,jl}$ der Tensor 2. Ordnung für die elastischen Konstanten.

Wegen der Translationssymmetrie der $C_{ik,jl}$ ergeben sich als Lösungen der Wellengleichung (20):

$$(21) \quad u_i(\underline{R}, t) = s_i \exp(i \underline{q} \cdot \underline{R} - i \omega t)$$

$\underline{q}$ = Wellenzahlvektor

$\underline{s}$ = Polarisationsvektor

ω = Frequenz der Welle

Für jedes $\underline{q}$ gibt es drei linear unabhängige Polarisationsvektoren, speziell:

$$(22) \quad \underline{s} = \underline{q}/q = \text{longitudinale Polarisierung}$$

$$\underline{s} \cdot \underline{q} = 0 = \text{transversale Polarisierung (2-fach)}$$

(21) in (20) eingesetzt führt auf die Säkulargleichung:

$$(23) \quad \varrho \omega^2 s_i = \frac{1}{2} \sum_{k,l} (C_{ik,jl} + C_{il,jk}) q_k q_l s_j$$

Geht man über zu Polarkoordinaten $\underline{r} = (r, \vartheta, \varphi)$, so läßt sich (23) schreiben:

$$(24) \quad \omega_{\sigma}^2 = q^2 \cdot f_{\sigma}(\vartheta, \varphi)$$

$f_{\sigma}(\vartheta, \varphi)$ ist eine Funktion der Richtung von $\underline{q}$, der elastischen Konstanten und der Polarisation σ ($\sigma = 1, 2, 3$: 1 = longitudinal; 2, 3 = transversal); zu jedem q -Wert existieren also drei im allgemeinen nicht entartete ω_{σ} .

Für die Gruppengeschwindigkeit der Schallwelle ergibt sich:

$$(25) \quad c^{gr} = \frac{d\omega}{dq} = \frac{\omega}{q}$$

Phasen- und Gruppengeschwindigkeit fallen wegen der Dispersionsgleichung (24) zusammen.

In der Debyeschen Näherung wird die Dispersionsgleichung (24) extrapoliert zu größeren q -Werten, d.h. die harmonische Näherung (20) auch für kleine Wellenlängen übernommen. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß auf Grund der in Wirklichkeit diskreten periodischen Struktur des elastischen Mediums die Anzahl der möglichen Schwingungszustände und damit auch der Frequenzen endlich ist, läßt sich eine charakteristische Kristallfrequenz $\omega_{D\sigma}$ wie folgt definieren:

$$(26) \quad \int_{\sigma}^{\omega_{D\sigma}} Z_{\sigma}(\omega) d\omega = \text{Anzahl der möglichen } q\text{-Werte - für jede Polarisation } \sigma - \text{ im Periodizitätsvolumen } V$$

$$Z_{\sigma}(\omega) d\omega = \text{Anzahl der Frequenzen im Intervall } \omega, \omega + d\omega$$

Ist V_E das Volumen einer Einheitszelle und $N = \frac{V}{V_E}$, so gilt:

$$(27) \quad \int_{\sigma}^{\omega_{D\sigma}} Z_{\sigma}(\omega) d\omega = N$$

Mit Hilfe periodischer Randbedingungen für den Vektor $\underline{q}$ und

unter Einbeziehung der Gleichungen (24), (25) berechnet sich die Frequenzdichte zu:

$$(26) \quad Z_{\sigma}(\omega) = \frac{N V_E}{2\pi^2} \omega^2 \frac{1}{4\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} c_{\sigma}^{-3}(\omega, \varphi) d\cos\theta d\varphi$$

$$Z_{\sigma}(\omega) = \frac{N V_E}{2\pi^2} \omega^2 \overline{(c_{\sigma}^{-3})} \quad \text{wobei } \overline{\quad} \text{ bedeutet:}$$

Mittelung über alle Richtungen

Aus (28) und (27) folgt:

$$(29) \quad \omega_{D\sigma}^{-3} = \frac{V_E}{6\pi^2} \overline{(c_{\sigma}^{-3})}$$

Gewöhnlich wird auch über alle drei verschiedenen Polarisationszustände gemittelt und die Frequenz ω_D definiert:

$$(30) \quad \omega_D^{-3} = \frac{1}{3} \sum_{\sigma} \omega_{D\sigma}^{-3} = \frac{V_E}{6\pi^2} \frac{1}{3} \sum_{\sigma} \overline{(c_{\sigma}^{-3})}$$

Mit der Bezeichnung $\overline{(c^{-3})} = \frac{1}{3} \sum_{\sigma} \overline{(c_{\sigma}^{-3})}$, d.h. nach Mittelung über alle Raumrichtungen und Polarisationen lautet (30):

$$(31) \quad \omega_D^{-3} = \frac{V_E}{6\pi^2} \overline{(c^{-3})}$$

Mit der Definition der Debye-Temperatur Θ_D :

$$\Theta_D = \hbar \omega_D / k$$

und der Beziehung: $V_E = M / (Q \cdot L)$ $M = \text{Molekulargewicht der Zelle}$

$L = \text{Loschmidt-Zahl}$

ergibt sich schließlich:

$$(32) \quad \Theta_D = \frac{\hbar}{k} \sqrt[3]{\frac{3 Q L}{4 \pi M} \overline{(c^{-3})}}$$

Anhang V. Der Debye-Waller-Faktor in nichtprimitiven Kristallgittern¹⁾

a) Gitterdynamische Grundbegriffe

Die Geometrie eines Translationsgitters ist charakterisiert durch die Angabe dreier nichtkomplanarer Basisvektoren $\underline{a}^k$, $k=1,2,3$, die eine Elementarzelle aufspannen, und einen Satz von Vektoren $\underline{R}_\mu$ - bezogen auf den Ursprung dieser Zelle -, welche die Lage der Gitterbasispunkte $\mu = 1 \dots s$ beschreiben. Fixiert man ein kartesisches Koordinatensystem an den Ursprung einer beliebigen Elementarzelle, so sind in diesem die Lagen aller Gitterpunkte gegeben durch:

$$\begin{aligned} (33) \quad \underline{R}_\mu^{\underline{m}} &= \underline{A} \underline{m} + \underline{R}_\mu \\ \mu &= 1 \dots s \\ \underline{m} &= (m_1, m_2, m_3), \quad m_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ \underline{A} &= (A_{ik}) = (a_i^k) \end{aligned}$$

Die Spalten der Matrix $\underline{A}$ sind die Basisvektoren $\underline{a}^k$.

In einem endlichen Gitter mit N Elementarzellen nimmt $\underline{m}$ N verschiedene Werte an.

Sei $u_\mu^{\underline{m}}$ die (kleine) Auslenkung eines Gitterbausteins ($\frac{\underline{m}}{\mu}$) aus der Gleichgewichtslage $\underline{R}_\mu^{\underline{m}}$. In harmonischer Näherung ergeben sich folgende symmetrisierte Bewegungsgleichungen:

$$\begin{aligned} (34) \quad \sqrt{M_\mu} u_\mu^{\underline{m}} &= - \sum_{\underline{n} \nu j} \frac{\Phi_{\mu\nu}^{\frac{\underline{m}\underline{n}}{ij}}}{M_\mu M_\nu} \sqrt{M_\nu} u_\nu^{\underline{n}} \\ (\frac{\underline{m}}{\mu}), (\frac{\underline{n}}{\nu}) &= 1 \dots sN; \quad i, j = 1, 2, 3 \end{aligned}$$

Die Kopplungsparameter $\Phi_{\mu\nu}^{\frac{\underline{m}\underline{n}}{ij}}$ sind die quadratischen Entwicklungskoeffizienten der Reihenentwicklung des Gitter-

1) Literatur: /22,84,85,95/

potentials nach den Auslenkungen $u_{\underline{\mu}}^{\underline{m}}$, $u_{\underline{\nu}}^{\underline{n}}$.

Durch lineare Transformation der $u_{\underline{\mu}}^{\underline{m}}$ auf die Normalkoordinaten $a_{\alpha}(t)$ des Gitters stellen sich die Bewegungsgleichungen (34) als System von $3sN$ unabhängigen Oszillatoren dar:

$$(35) \quad \sqrt{M_{\underline{\mu}}} \cdot u_{\underline{\mu}}^{\underline{m}} = \sum_{\alpha=1}^{3sN} u_{\underline{\mu}}^{\underline{m}\alpha} a_{\alpha}(t)$$

$$(36) \quad \ddot{a}_{\alpha} = -\omega_{\alpha}^2 \cdot a_{\alpha}, \quad \alpha = 1 \dots 3sN$$

Die Spalten- und Zeilenvektoren der unitären Transformationsmatrix ($u_{\underline{\mu}}^{\underline{m}\alpha}$) sind orthonormal:

$$(37) \quad \sum_{\underline{n}\underline{\nu}} (u_{\underline{\nu}}^{\underline{n}\beta})^* u_{\underline{\nu}}^{\underline{n}\alpha} = \delta_{\alpha\beta} \quad * = \text{konjugiert komplex}$$

$$(38) \quad \sum_{\alpha} u_{\underline{\nu}}^{\underline{n}\alpha} (u_{\underline{\mu}}^{\underline{m}\alpha})^* = \delta_{ij} \delta_{\underline{\mu}\underline{\nu}} \delta_{\underline{m}\underline{n}}$$

und Lösungen des Eigenwertproblems:

$$(39) \quad \sum_{\underline{n}\underline{\nu}} \frac{\phi_{\underline{\mu}}^{\underline{m}\underline{n}}}{\sqrt{M_{\underline{\mu}} M_{\underline{\nu}}}} u_{\underline{\nu}}^{\underline{n}\alpha} = \omega_{\alpha}^2 u_{\underline{\mu}}^{\underline{m}\alpha}$$

Bei Translationsinvarianz des Kristalls sind die Eigenvektoren ebene Wellen mit dem Wellenzahlvektor $\underline{q}$, der insgesamt N verschiedene Werte annehmen kann. Dabei sind zu jedem $\underline{q}$ -Wert $3s$ verschiedene Zustände möglich. Analoges gilt für die Eigenwerte ω_{α} , die dann ebenfalls durch die Auswahl der $\underline{q}$ -Werte und zugeordneten "Polarisationen" unterschieden werden.

Macht man unter diesen Voraussetzungen den Ansatz:

$$(40) \quad u_{\underline{\mu}}^{\underline{m}\alpha} = u_{\underline{\mu}}^{\underline{m}\underline{q}} \sigma = \frac{1}{\sqrt{sN}} s_{\underline{\mu}}^{\underline{m}}(\underline{q}\sigma) e^{i\underline{q}\underline{A}\underline{m}}$$

so ergibt sich für (35):

$$(41) \quad \sqrt{M_\mu} \frac{u_\mu^{\underline{m}}}{\sqrt{sN}} = \frac{1}{\sqrt{sN}} \sum_{\underline{q}\sigma} a_{\underline{q}\sigma}(\underline{t}) \underline{s}_\mu(\underline{q}\sigma) e^{i\underline{qA}\underline{m}}$$

$$\sigma = 1 \dots 3s$$

$$\underline{q} = 1 \dots N$$

$$\mu = 1 \dots s$$

$$\underline{m} = 1 \dots N$$

Orthonormierung (37), (38) und Säkulargleichung (39) gelten dann für die Vektoren $\underline{s}_\mu(\underline{q}\sigma)$:

$$(42) \quad \sum_{\underline{\mu}} (\underline{s}_\mu(\underline{q}\sigma'))^* \underline{s}_\mu(\underline{q}\sigma) = s \delta_{\sigma'\sigma}$$

$$(43) \quad \sum_{\sigma} s_i^{\underline{H}}(\underline{q}\sigma) \cdot (s_j^{\underline{V}}(\underline{q}\sigma))^* = s \delta_{ij} \delta_{\underline{\mu}\underline{\nu}}$$

$$(44) \quad \omega_{\underline{q}\sigma}^2 s_i^{\underline{H}}(\underline{q}\sigma) = \sum_{\underline{h}\nu j} \frac{\phi_{ij}^{\underline{H}\underline{V}}}{\sqrt{M_\mu M_\nu}} s_j^{\underline{V}}(\underline{q}\sigma) e^{i\underline{qA}\underline{h}}$$

Für $s = 1$, d.h. idealer Bravais-Kristall, ist das Säkularproblem (44) dreidimensional und die Bewegungen (41) gehen für kleine $\underline{q}$ - Werte in den Grenzfall elastischer Schwingungen über. Bei mehr als einem Atom in der Basis schließen sich an die drei "akustischen" Frequenzzweige ($\omega = 0$ für $\underline{q} = 0$) weitere $3s-3$ "optische" an, für die gilt $\omega \neq 0$, bei $\underline{q} = 0$. Speziell der Fall $\underline{q} \rightarrow 0$ führt bei den akustischen Zweigen zu translatorischen Bewegungen des Gesamtgitters (nur der Schwerpunkt wird bewegt), während bei den optischen in sich starre Teilgitter unter Schwerpunktserhaltung gegeneinander bewegt werden.

Der Übergang zur Quantentheorie der Gitterschwingungen erfolgt durch die übliche Darstellung der Normalkoordinaten und ihrer Zeitableitungen mit Hilfe von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren b_α^* , b_α für Phononen:

$$(45) \quad a_\alpha = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\alpha}} (b_\alpha + b_{-\alpha}^*)$$

$$\dot{a}_\alpha = -i\sqrt{\frac{\hbar\omega_\alpha}{2}} (b_\alpha - b_{-\alpha}^*)$$

Unter Berücksichtigung der Vertauschungsrelationen für Bose-Teilchen ergibt sich für den Energieoperator H:

$$(46) \quad H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} (\dot{a}_{\alpha}^* \dot{a}_{\alpha} + \omega_{\alpha}^2 a_{\alpha}^* a_{\alpha}) \Rightarrow \sum_{\alpha} \hbar \omega_{\alpha} (b_{\alpha}^* b_{\alpha} + \frac{1}{2})$$

Im quantenmechanischen Ausdruck wurden Bewegungen mit $\omega_{\alpha} = 0$, d.h. Translationen des gesamten Gitters, eliminiert, also nur oszillatorische Bewegungen berücksichtigt.

Die Eigenwerte des Teilchenzahloperators $b_{\alpha}^* b_{\alpha}$ sind ganze Zahlen:

$$(47) \quad b_{\alpha}^* b_{\alpha} |n_{\alpha}\rangle = n_{\alpha} |n_{\alpha}\rangle$$

Der Gesamt-Eigenzustand des Systems ungekoppelter Oszillatoren ist dann ein $3sN$ -faches Produkt aus den Eigenzuständen (47)

$$(48) \quad |G\rangle = |n_1 \dots n \dots n_{3sN}\rangle = \prod_{\alpha} |n_{\alpha}\rangle$$

Die Energieeigenwerte bezogen auf $|G\rangle$ sind:

$$(49) \quad E_{\dots n_{\alpha} \dots} = \sum_{\alpha} \hbar \omega_{\alpha} (n_{\alpha} + \frac{1}{2})$$

Befindet sich das System im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung so ist über alle Zustände, gewichtet mit den entsprechenden Boltzmannfaktoren, zu mitteln. Insbesondere ergibt sich für die mittlere thermische Besetzungszahl $\bar{n}_{\alpha}$ mit Phononen der Frequenz ω_{α} :

$$(50) \quad \bar{n}_{\alpha} = \frac{\sum_{n_{\alpha}} n_{\alpha} \frac{e^{-E_{\dots n_{\alpha} \dots} / kT}}{Z}}{\sum_{n_{\alpha}} \frac{e^{-E_{\dots n_{\alpha} \dots} / kT}}{Z}} = \frac{1}{e^{\hbar \omega_{\alpha} / kT} - 1}$$

b) Der Debye-Waller-Faktor

Die allgemeine Definition für den Debye-Waller-Faktor lautet:

$$(51) \quad f_{\mu} = \exp \left\{ - \left\langle \left(\underline{K} \cdot \underline{u}_{\mu}^m \right)^2 \right\rangle_T \right\}$$

$\underline{K}$ ist der Ausbreitungsvektor des emittierten Lichtquants, $\underline{u}_{\mu}^m$ die Auslenkung des Senders aus der Gleichgewichtslage. Das Betragsquadrat von $(\underline{K} \cdot \underline{u}_{\mu}^m)$ wird thermisch gemittelt über alle Phononenzustände des Gitters:

$$(52) \quad \left\langle \left(\underline{K} \cdot \underline{u}_{\mu}^m \right)^2 \right\rangle_T = Z^{-1} \sum_G \left\langle \left(\underline{K} \cdot \underline{u}_{\mu}^m \right)^2 \right\rangle_G e^{-\beta G/kT}$$

$$Z = \sum_G e^{-\beta G/kT}$$

Entwickelt man $\underline{u}_{\mu}^m$ nach den Normalkoordinaten des Gitters, Gleichung (41), so lassen sich die Erwartungswerte in (52) berechnen und es ergibt sich:

$$(53) \quad \left\langle \left(\underline{K} \cdot \underline{u}_{\mu}^m \right)^2 \right\rangle_T = \sum_{\underline{q}\sigma} \left(\underline{K} \cdot \underline{s}_{\mu} \right)^2 \frac{1}{NsM_{\mu}} \frac{\varepsilon(\omega_{\underline{q}\sigma}, T)}{\omega_{\underline{q}\sigma}^2}$$

Die Summation erfolgt über alle Wellenzahlen $\underline{q}$ der Phononen und über alle Polarisationen :

$$\underline{q} : 1 \dots N$$

$$\sigma : 1 \dots 3s$$

$\varepsilon(\omega_{\underline{q}\sigma}, T)$ ist die thermisch gemittelte Energie des Phononenzustands charakterisiert durch $\underline{q}$ und σ :

$$(54) \quad \varepsilon(\omega_{\underline{q}\sigma}, T) = \hbar \omega_{\underline{q}\sigma} \left[\frac{1}{e^{\hbar \omega_{\underline{q}\sigma} / kT} - 1} + \frac{1}{2} \right] \quad \beta = (kT)^{-1}$$

$$= \frac{1}{2} \hbar \cdot \omega_{\underline{q}\sigma} \coth \hbar \omega_{\underline{q}\sigma} / 2kT$$

Ausdruck (53) enthält unter anderem noch die relative Orientierung zwischen $\underline{K}$ und den Polarisationsvektoren $\underline{s}_{\mu}(\underline{q}\sigma)$. Bezeichnet $\vartheta_{\underline{q}\sigma}$ den Winkel zwischen $\underline{K}$ und $\underline{s}_{\mu}(\underline{q}\sigma)$ und definiert

man die Abkürzung

$$(55) \quad r_{\underline{q}\sigma} = \frac{K^2}{N s_{\underline{M}\mu}} \frac{s_{\underline{h}}^* \cdot s_{\underline{h}}}{\omega_{\underline{q}\sigma}^2} \frac{\epsilon(\omega, T)}{\omega_{\underline{q}\sigma}}$$

so ergibt sich für den Debye-Waller-Faktor:

$$(56) \quad f_{\mu} = \exp \left\{ - \sum_{\underline{q}\sigma} r_{\underline{q}\sigma} \cos^2 \vartheta_{\underline{q}\sigma} \right\} = \prod_{\underline{q}\sigma} \exp - r_{\underline{q}\sigma} \cos^2 \vartheta_{\underline{q}\sigma}$$

Die weitere Betrachtung beschränke sich auf den raumgemittelten DWF $\overline{f}_{\mu}$:¹⁾

$$(57) \quad \overline{f}_{\mu} = \left(\prod_{\underline{q}\sigma} 2 \right)^{-1} \prod_{\underline{q}\sigma} \int_0^{\pi} (\exp - r_{\underline{q}\sigma} \cos^2 \vartheta_{\underline{q}\sigma}) \sin \vartheta_{\underline{q}\sigma} d\vartheta_{\underline{q}\sigma}$$

Nach der Substitution $z_{\underline{q}\sigma} = \cos \vartheta_{\underline{q}\sigma}$ und mit $\prod_{\underline{q}\sigma} 2 = 2^{3sN}$ folgt aus (57):

$$(58) \quad \overline{f}_{\mu} = (2^{3sN})^{-1} \cdot \prod_{\underline{q}\sigma} \int_{-1}^{+1} \exp \{ - r_{\underline{q}\sigma} z_{\underline{q}\sigma}^2 \} dz_{\underline{q}\sigma}$$

Die einzelnen Integrale sind vom Typ des Gaußschen Fehlerintegrals und lassen sich nur in Potenzreihenentwicklung darstellen. Führt man diese durch, so erhält man aus (58):

$$(59) \quad \overline{f}_{\mu} = \prod_{\underline{q}\sigma} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1} (\sqrt{2} r_{\underline{q}\sigma})^{2n-2}}{2^{n-1} (2n-1)(n-1)!}$$

Die Produktbildung geht über $3sN > 10^{23}$ Faktoren, wobei für die einzelnen $r_{\underline{q}\sigma}$ gilt: $r_{\underline{q}\sigma} \ll 1$. Für $N \rightarrow \infty$ läßt sich die Reihenentwicklung in (59) bereits nach dem 2. Glied abbrechen, d.h. aber:

$$(60) \quad \overline{f}_{\mu} = \prod_{\underline{q}\sigma} \left(1 - \frac{1}{3} r_{\underline{q}\sigma} \right) \approx \exp \left(- \frac{1}{3} r_{\underline{q}\sigma} \right)$$

1) gemeint ist der DWF für pulverförmige Substanzen

Der raumgemittelte Debye-Waller-Faktor lautet schließlich:

$$(61) \quad \overline{f}_{\mu} = \exp \left(- \frac{1}{3} \frac{K^2}{N s M_{\mu}} \sum_{q \sigma} s_{\mu}^* \cdot s_{\mu} \frac{\varepsilon(\omega, T)}{\omega_{q \sigma}^2} \right)$$

Zur weiteren Vereinfachung des Exponenten wird zunächst angenommen, daß gilt: $k \cdot T \gg \hbar \omega_{q \sigma}$ für $\sigma = 1, 2, 3$ - d.h. die akustischen Frequenzzweige. Aus Gl.(54) folgt dann die Näherung

$$(62) \quad \varepsilon(\omega_{q \sigma}, T) \approx k \cdot T \quad \sigma = 1, 2, 3$$

Weiterhin wird die Summenbildung über die q - Werte ersetzt durch Integration, wobei für jeden Polarisationszustand eine spezielle Zustandsdichtefunktion eingeführt wird:

$$(63) \quad \sum_{q \sigma} \rightarrow \int_{\sigma} Z_{\sigma}(\omega) d\omega$$

Ein plausibles Verfahren besteht darin, - in Unkenntnis detaillierter experimenteller Information - für die drei akustischen Äste des Spektrums ein Debye-Modell, für die 3s-3 optischen Äste Einstein - Modelle zugrunde zu legen:

$$(64) \quad Z_{\sigma}(\omega) = 3N \cdot \frac{\omega^2}{\omega_{D \sigma}^3} \quad \sigma = 1, 2, 3$$

$$Z_{\sigma}(\omega) = N \delta(\omega - \omega_{E \sigma}) \quad = 4 \dots 3s$$

In der Summe über q und σ (Gl.(61)) sind noch enthalten die Betragsquadrate der Polarisationsvektoren $s_{\mu}(q \sigma)$. Um die Integration über $\omega(q)$ durchführen zu können, werden die Grenzwerte $\lim_{q \rightarrow 0} s_{\mu}^*(q \sigma) s_{\mu}(q \sigma)$ extrapoliert zu größeren q (langwellige Näherung). Für die akustischen Zweige folgt aus der Säkulargleichung (44):

$$(65) \quad \lim_{q \rightarrow 0} s_{\mu}^*(q \sigma) s_{\mu}(q \sigma) = s_{\mu}^M / M ; \quad M = \sum_{\nu=1}^5 M_{\nu}$$

Für die optischen Äste ist eine solche Lösung nur bei zusätzlicher Information oder weiteren Annahmen möglich. Sei das Produkt $\underline{s}_{\mu}^*(0, \sigma) \underline{s}_{\mu}(0, \sigma)^{1)}_{\sigma} = 4..3s$ vorläufig durch die Bezeichnung $\underline{v}_{\sigma}^{\mu}$ abgekürzt. Der DWF (61) lautet dann:

$$(66) \quad \bar{f}_{\mu} = \exp \left[- \frac{3K^2 \hbar^2}{kM \Theta_D^2} \left(T + \frac{1}{18} \sum_{\sigma=4}^{3s} \frac{\underline{v}_{\sigma}^{\mu}}{M_{\mu}} \coth \frac{\Theta_{E\sigma}}{2T} \frac{\Theta_D^2}{\Theta_{E\sigma}} \right) \right]$$

$$\text{mit} \quad \frac{1}{\Theta_D^2} = \frac{k}{\hbar^2} \frac{1}{3} \sum_{\sigma=1}^3 \frac{1}{\omega_{D\sigma}^2} \quad \text{und} \quad \Theta_{E\sigma} = \hbar \omega_{E\sigma} / k$$

Eine einfache Berechnung der Größen $\underline{v}_{\sigma}^{\mu}$ ist möglich, wenn man die optischen Schwingungsformen idealisiert als Bewegungen von je zwei starren Moleküleinheiten gegeneinander:

Die Auslenkungen der Atome in den beiden schwingenden Molekülen sind jeweils gleich groß, d.h.

$$(67) \quad \begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{M_{\mu}}} \underline{s}_{\mu} &= \frac{1}{\sqrt{M_{\nu}}} \underline{s}_{\nu}, \quad \nu = 1 \dots \mu \dots r \\ \frac{1}{\sqrt{M_{\chi}}} \underline{s}_{\chi} &= \frac{1}{\sqrt{M_{\tau}}} \underline{s}_{\tau}, \quad \tau = r+1 \dots \chi \dots p \leq s \\ \underline{s}_{\lambda} &= 0 \quad \lambda = p+1 \dots s \end{aligned}$$

Weiterhin gilt Schwerpunktserhaltung:

$$(68) \quad \sum_{\nu=1}^r \frac{M_{\nu}}{\sqrt{M_{\nu}}} \underline{s}_{\nu} = - \sum_{\tau=r+1}^p \frac{M_{\tau}}{\sqrt{M_{\tau}}} \underline{s}_{\tau}$$

Mit $M_1 = \sum_{\nu=1}^r M_{\nu}$ und $M_2 = \sum_{\tau=r+1}^p M_{\tau}$ und der Orthogonalitätsrelation

$$(69) \quad \sum_{\eta=1}^s \underline{s}_{\eta}^* \cdot \underline{s}_{\eta} = s \quad \text{folgt schließlich:}$$

$$(70) \quad \underline{v}_{\sigma}^{\mu} = \frac{\underline{s}_{\mu}^* \underline{s}_{\mu}}{\sqrt{M_{\mu}}} = \frac{s M_{\mu} M_2}{M_1^2 + M_1 M_2}, \quad \text{wobei } M_{\mu} \text{ in } M_1 \text{ enthalten ist}$$

1) Für die optischen Äste ist: $\lim_{q \rightarrow 0} \underline{s}_{\mu}^*(q\sigma) \underline{s}_{\mu}(q\sigma) = \underline{s}_{\mu}^*(0\sigma) \underline{s}_{\mu}(0\sigma)$

Literatur

- /1/ V.M.Goldschmidt : Handwörterb. Naturwiss. , 2. Aufl., 5, 1128 (1934)
- /2/ H.-W.Schütt : Arch. f. Hist. of Exact Sciences, 12, 186 (1974)
- /3/ H.Strunz : Mineralogische Tabellen, 5. Aufl., Leipzig 1970
- /4/ K.Kohler, P.Zäske : Z. anorg. allg. Chemie, 331, 1 (1964)
- /5/ Chr.Balarew, V.Karaivanova, S.Aslanian : Krist. u. Tech., 8, 115 (1973)
- /6/ W.H.Baur : Acta Cryst., 17, 1167 (1964)
- /7/ H.G.K.Westenbrink : Proc. Ac. Sci. Amsterdam, 29, 1223 (1926)
- /8/ A.S.T.M. - Kartei : 22 - 633
- /9/ A.S.T.M. - Kartei : 16 - 487
- /10/ W.H.Baur : Acta Cryst., 17, 1361 (1964)
- /11/ A.S.T.M. - Kartei : 8 - 467
- /12/ C.A.Beevers, C.M.Schwartz : Z. Kristallogr., 91, 157 (1935)
- /13/ A.S.T.M. - Kartei : 1 - 0403
- /14/ A.S.T.M. - Kartei : 9 - 395
- /15/ L.F.Keating, L.G.Berry : Am. Min., 38, 501 (1953)
- /16/ J.-E.Hiller : Grundriß der Kristallchemie, Berlin 1952
- /17/ S.Aslanian, Chr.Balarew, T.Cikova : Krist. u. Tech., 7, 525 (1972)
- /18/ A.F.Wells : Structural Inorganic Chemistry, 3. Aufl., Oxford 1962
- /19/ W.Kleber : Einführung in die Kristallographie, Berlin 1970
- /20/ F.J.Garrick : Phil. Mag., (a) 9, 131 (1930); (b) 10, 71, 76 (1930); (c) 11, 741 (1931); (d) 14, 914 (1932)
- /21/ F.Basolo, R.J.Pearson : Mechanismen in der anorganischen Chemie, Stuttgart 1973
- /22/ M.Born, K.Huang : Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford 1968
- /23/ A.D.Buckingham : Disc. Faraday Soc., 24, 151 (1957)

- /24/ H.F.Halliwel, S.C.Nyburg : Trans. Faraday Soc., 59, 1126 (1963)
- /25/ D.F.C.Morris : Structure and Bonding, 4, 63 (1968)
- /26/ M.Born : Z.Phys., 1, 45 (1920)
- /27/ W.A.Millen, D.W.Watts : J. Am. Soc., 89, 6051 (1967)
- /28/ P.Schuster : Ligandenfeldtheorie, Verlag Chemie 1973
- /29/ O.G.Holmes, D.S.McClure : J. Chem. Phys., 26, 1686 (1957)
- /30/ H.A.Jahn, E.Teller : Proc. Roy. Soc., A 161, 220 (1937)
- /31/ W.Gebhardt : Der Jahn-Teller-Effekt, in "Festkörperprobleme IX", Pergamon-Vieweg Verlag 1969
- /32/ H.Thomas, K.A.Müller : Phys. Rev. Letters, 28, 820 (1972)
- /33/ P.J.Wojtowicz : Phys. Rev., 116, 32 (1959)
- /34/ G.A.Gehring : J. Phys. C, 7, L 379 (1974)
- /35/ J.H.van Vleck : Physica, 26, 544 (1960)
- /36/ C.J.Ballhausen : Introduction to Ligand Field Theory, McGraw-Hill Comp. 1962
- /37/ U.Öpik, M.H.C.Pryce : Proc. Roy. Soc., A 238, 425 (1957)
- /38/ A.Abragam, M.H.L.Pryce : Proc. Roy. Soc., A 205, 135 (1951)
- /39/ I.Hayashi, K.Ôno : J. Phys. Soc. Japan, 8, 270 (1953)
- /40/ R.Janakiraman, G.C.Upreti : phys. stat. sol. (b), 47, 679 (1971)
- /41/ O.Bartko : acta phys. slov., 23, 58 (1973)
- /42/ K.Ôno : J. Phys. Soc. Japan, 8, 802 (1953)
- /43/ R.Janakiraman, G.C.Upreti : J. Chem. Phys., 54, 2336 (1971)
- /44/ B.Bleaney, D.J.E.Ingram : Proc. Roy. Soc., A 208, 143 (1951)
- /45/ P.V.Gopalakrishna Murthy : Indian J. Pure Appl. Phys., 7, 761 (1969)
- /46/ M.H.L.Pryce : Phys. Rev., 80, 1107 (1950)
- /47/ R.R.Sharma, T.P.Das : Phys. Rev., 149, 257 (1966)
- /48/ R.R.Sharma, T.P.Das, R.Orbach : Phys. Rev., 171, 388 (1968)
- /49/ R.R.Sharma : Phys. Rev., 176, 467 (1968)

- /50/ H.Hartmann, H.Müller : Disc. Faraday Soc., 26, 49 (1958)
- /51/ R.Chatterjee : Can. J. Phys., 45, 2121 (1967)
- /52/ R.Ingalls : in "An Introduction to Mössbauer Spectroscopy", Hrg. L.May, p.114, London 1971
- /53/ R.Ingalls : Phys. Rev., 128, 1155 (1962)
- /54/ R.M.Sternheimer : Phys. Rev., 130, 1423 (1963)
- /55/ A.J.Freeman, R.E.Watson : Phys. Rev., 131, 2566 (1963)
- /56/ A.J.Nozik, M.Kaplan : Phys. Rev., 159, 273 (1967)
- /57/ J.C.Travis : in "An Introduction to Mössbauer Spectroscopy", Hrg. L.May, p.85, London 1971
- /58/ R.Zimmermann : Diplomarbeit, Erlangen 1971
- /59/ R.Ingalls : Phys. Rev., 133, A 787 (1963)
- /60/ H.Negener : Der Mössbauer-Effekt und seine Anwendung in Physik u. Chemie, Mannheim 1966
- /61/ wie /52/, p. 105
- /62/ P.Zory : Phys. Rev., 140 A, 1401 (1965)
- /63/ C.Basu, D.Majumdar, U.S.Ghosh : phys. stat. sol. (b), 53, 711 (1972)
- /64/ C.Basu, D.Majumdar, U.S.Ghosh : J. Chem. Phys., 57, 62 (1972)
- /65/ A.Abragam, B.Bleaney : Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Oxford 1970
- /66/ H.Frauenfelder : The Mössbauer Effect, New York 1962
- /67/ H.Spiering, D.L.Nagy, R.Zimmermann : J. de Physique, 12, C-6 232 (1974)
- /68/ R.Ingalls et al. : J. Chem. Phys., 45, 1057 (1966)
- /69/ K.Chandra, S.P.Puri : Phys. Rev., 169, 272 (1968)
- /70/ H.Spiering : Privatmitteilung
- /71/ H.Spiering : Dissertation, Erlangen 1972
- /72/ R.Becker : Theorie der Wärme, Heidelberger Taschenb. 10, 1966
- /73/ A.Münster : in "Handbuch der Physik, Bd. XIII, Springer 1962"
- /74/ L.D.Landau, E.M.Lifschitz : Statistische Physik, Lehrbuch der theoret. Physik Bd.V, Berlin 1966
- /75/ P.Diem et al. : Phys. kondens. Materie, 7, 76 (1968)

- /76/ P.Hillaire, M.Abenoza, R.Lafont : C.R. Acad. Sc. Paris, 273 B, 255 (1971)
- /77/ V.Ananthanarayanan : Z. Phys., 163, 144 (1961)
- /78/ V.Ananthanarayanan : J. Chem. Phys., 52, 3844 (1970)
- /79/ V.Ananthanarayanan : Z. Phys. Chem. (Leipzig), 222, 102 (1963)
- /80/ C.W.F.T.Pistorius : J. Chem. Phys., 29, 1328 (1958)
- /81/ V.Ananthanarayanan : Z. Phys. Chem. (Leipzig), 237, 124 (1968)
- /82/ M.J.Ware : in "Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry, Hrsg. H.A.O.Hill u. P.Day, Interscience Publ. 1968"
- /83/ K.S.Aleksandrov, T.V.Ryzhova, A.I.Rostuntseva : Sov. Phys. -Cryst., 7, 753 (1963)
- /84/ G.Leibfried : in "Handbuch der Physik, Bd. VII,1, Springer 1955"
- /85/ W.Ludwig : Recent Developments in Lattice Theory, in "Springer Tracts in Modern Physics, Vol 43, 1967"
- /86/ Y.Hazon, R.H.Herber : in "Mössbauer Effect Methodology, Hrsg. I.Gruverman, 8, New York 1973"
- /87/ Y.Hazon, R.H.Herber : J. de Physique, suppl.12, C6-131 (1974)
- /88/ K.H.Hellwege : Ann. d. Phys., 34, 521 (1939)
- /89/ A.A.Maradudin, P.A.Flinn : Phys. Rev., 126, 2059 (1962)
- /90/ G.Lang : Nucl. Instr. a. Meth., 24, 425 (1963)
- /91/ J.S.Griffith : The Theory of Transition-Metal Ions, Cambridge 1964
- /92/ B.Bleaney, K.W.H.Stevens : Repts. Progr. Phys., 16, 108 (1953)
- /93/ D.W.Smith : Structure and Bonding, 12, 77 (1971)
- /94/ L.D.Landau, E.M.Lifschitz : Quantenmechanik, Lehrbuch der theoret. Physik Bd. III, Berlin 1965
- /95/ W.Ludwig : Festkörperphysik I, Frankfurt 1970

Herrn Prof. Dr. H. Wegener danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit.

Bei Herrn Wiss. Rat Dr. G. Ritter und den Kollegen S. Hösl, W. Irler, H. Vogel und Dr. R. Zimmermann bedanke ich mich für die sowohl ideelle als auch praktische Hilfe zur Lösung zahlreicher Probleme.

Besonders würdigen möchte ich die großartige Unterstützung durch meinen Kollegen Dr. H. Spiering, dessen ehrliches Interesse an den Fortschritten und Details der Arbeit ein kontinuierliches Diskutieren und Lernen ermöglichte. Seiner nie ermüdenden Ansprechbarkeit und Fähigkeit zur sachlichen Kritik gebührt aufrichtiges Lob.

Für die fachliche Beratung und apparative Hilfestellung bei der Maßanalyse der untersuchten Mischkristallsysteme danke ich Herrn Dr. U. Nickel vom Inst. f. Physikalische Chemie. Ebenso danke ich Frau Lutz vom Inst. f. Werkstoffwissenschaften I für ihre Unterstützung bei der Herstellung von Debye-Scherrer Röntgenaufnahmen.

Lebenslauf

Geboren: 29.11.1947 in Lichtenfels/Main

Eltern: techn. Kaufmann Werner Siebke, Ehefrau
Marianne, geb. Luthardt

Ehefrau: Hildegard, geb. Wunschheim

Volksschule: Hof/Saale, 1954 - 1958

Höhere Schule: Schillergymnasium (math.-naturwiss.) in
Hof/Saale 1958 - 1967

Abitur: Juni 1967

Studium: Friedrich-Alexander-Universität Erlangen,
1967 - 1973

Vordiplom: Februar 1970

Diplomarbeit: 1971 - 1973 bei Prof. Dr. H. Wegener;
Thema: "Untersuchung des elektrischen Feld-
gradienten am Kernort des ^{57}Fe in $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Einkristallen mit Hilfe des Mössbauereffekts"

Diplom: Juli 1973

Doktorarbeit: ab 1973 bei Prof. Dr. H. Wegener;
Anstellung als wissensch. Mitarbeiter am
II. Physikal. Inst.; seit Januar 1976 Ver-
walter einer wiss. Assistentenstelle

Erlangen, 10.5.1976

Copy - Center 2000

852 ERLANGEN · Obere Karlstr. 30

Tel. 09131 - 26197